Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

CSA046322

Organización y Digitalización CSA Ltda

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
INVENTARIO

Delegatura de Propiedad Industrial

División de Nuevas Creaciones

PCT

SOLICITUD

PATENTE DE INVENCIÓN

21. **EXPEDIENTE No.** 09-63561

54. **TÍTULO** MEJORADOR DE PENETRACION PARA HERBICIDAS Y ASEGURADORES

51. **CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL**

71. **SOLICITANTE** BAYER CROPSCIENCE AG

DOMICILIO MONHEIM, ALEMANIA

74. **APODERADO** EMILIO FERRERO
C.C. 438.019 de Usaquén

22. **BOGOTÁ, D. C.,**
40/

(FORMA P-10)

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

PETITORIO

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
No. 09-063561- -00000-0000
Fecha: 2009-06-18 17:10:46 Dep. 2020 NUECREACIONI
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 379 FASENACIONALII
Act. 411 PRESENTACION Folios: 144

FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL

1 SOLICITUD DE:

☒ Patente de Invención. ☐ Patente de Modelo de Utilidad.
☐ Capítulo I. ☒ Capítulo II.

2 SOLICITANTE (71)

Nombre: **BAYER CROPSCIENCE AG** sociedad constituida y existente bajo las leyes de Alemania.

Dirección: Alfred-Nobel-Strasse 50, 40789 Monheim, Alemania

Domicilio: Monheim, Alemania

IDENTIFICACIÓN
C.C. ☐ NIT ☐
C.E. ☐ Otro ☐
Cual ____
Número ____

3 REPRESENTANTE O APODERADO

Nombre: EMILIO FERRERO
Dirección: Carrera 4ª. No. 72-35
Teléfono: 347 36 11
Fax: 211 86 50
E-mail: clientes@cavelier.com
Domicilio: Bogotá, Colombia.

IDENTIFICACIÓN
C.C. ☒ NIT ☐
C.E. ☐ Otro ☐
Cual ____
Número 438.019 T.P 31.929

4 INVENTOR (ES) (72)

1. **Peter BAUR**
Schulstrasse 5,
56938 Schondorf,
Alemania

2. **Ronald VERMEER**
Eulenkamp 1,
51371 Leverkusen,
Alemania

3. **Rainer SÜSSMANN**
An der Landstrasse 1,
65549 Limburg,
Alemania

5 PCT (86)

Solicitud Internacional No. PCT/EP2007/010643 Fecha: 7 de diciembre de 2007
Publicación Internacional No. WO 2008/074406 A4 Fecha: 26 de junio de 2008

6 Título (54)

MEJORADOR DE PENETRACIÓN PARA HERBICIDAS Y ASEGURADORES

7 Clasificación Internacional (51) A01N 057/012

8 Prioridad SI☒ NO☐

(33) País de Origen	(32) Fecha	(31) Número de Solicitud
EP	18 de diciembre de 2006	06026145.0

9 Comprobante de pago No.: 09-39,962 **Fecha:** 1° de junio de 2009

10

Anexos:

- [x] Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud por $ 540.000.oo.
- [ ] Comprobante de pago por reivindicaciones adicionales después de la decimoquinta reivindicación por.
- [x] Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica.
- [x] Poderes, si fuere el caso.
- [ ] Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante.
- [ ] Declaraciones.
- [x] Copia de la solicitud internacional. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- [x] Traducción de la solicitud internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- [ ] Copia del examen preliminar efectuado por la IPEA.
- [ ] Traducción del examen preliminar efectuado por la IPEA.
- [ ] De ser el caso, copia del contrato de acceso.
- [ ] De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas.
- [ ] De ser el caso, certificado de depósito del material biológico.
- [ ] Arte final 12x12
- [ ] De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- [x] Otros: VER HOJA DE DOCUMENTOS ANEXOS

11

FIGURA CARACTERÍSTICA

12

Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE: EMILIO FERRERO

FIRMA : _____

C.C. 438.019 de Usaquén T.P. 31.929

JGG

DOCUMENTOS ANEXOS

1. ☒ Publicación Internacional WO 2008/074406 A4
   Descripción:
   Páginas 50 en el idioma original
   Páginas 63 en español
   Reivindicaciones: Número (s) 3
   Figuras: Número (s)

2. ☒ **Forma PCT/ISA/210.** Informe de Búsqueda Internacional.

3. ☒ Modificaciones de acuerdo con el Artículo 19 del PCT, correspondiente a un nuevo capítulo reivindicatorio conformado por 2 reivindicaciones.

4. ☒ Extracto de publicación.

SE REALIZARON MODIFICACIONES EN LA FASE INTERNACIONAL

CAVELIER
ABOGADOS
EDIFICIO SISKI
CARRERA 4a N° 72-35
BOGOTA, 8 - COLOMBIA

179

Representación y Poder con autenticación notarial y Apostille para patentes, modelos de utilidad, diseños industriales, marcas de fábrica, nombres comerciales, enseñas, nombres de dominio, lemas comerciales, licencias.

Representation and Power-of- Attorney with notarial authentication and Apostille for patents, utility models, industrial designs, trademarks, commercial names, trade emblems, domain names, slogans, licenses.

REPRESENTACIÓN Y PODER

REPRESENTATION AND POWER- OF- ATTORNEY

Yo (nosotros), abajo firmado (s)/I (we), the undersigned

Bayer CropScience AG

domiciliado (s) en/of Alfred-Nobel-Str. 50,

40789 Monheim, Germany, hereby ratify the patent application No. 03.005.574 filed by Emilio FERRERO on January 28, 2003 and

por el presente nombramos a EMILIO FERRERO, tpa. 31929; GONZALO PERDOMO, tpa. 831; LUZ CLEMENCIA DE PAEZ, tpa. 23555 y GERMAN CAVELIER, tpa. 832, domiciliados en la Carrera 4ª Nº 72 35, Bogotá, Colombia, en obedecimiento a lo dispuesto en el parágrafo 1o del Artículo 543 del Código de Comercio, el primero como principal y los demás como suplentes, en su orden, como mis (nuestros) representantes en todos los asuntos de propiedad industrial con facultad para recibir notificaciones y nombrar apoderados judiciales o extrajudiciales. El primer representante suplente reemplazará al principal en caso de ausencia o impedimento temporal o definitivo de aquél. La misma regla se aplicará cuando el segundo representante suplente haya de reemplazar al primero, o el tercero al segundo. En tales casos, el representante principal, o el primero, o segundo suplente, en su caso, o ambos, declararán su intención de no ejercer la representación mediante declaración autenticada por Notario Público en Colombia, o por Notario u otro Funcionario Público, o Cónsul de Colombia, en el extranjero; y si se tratare de impedimento, con el certificado respectivo. Si alguno de los nombrados faltare definitivamente, el siguiente tomará su lugar. Cuando cesare la ausencia o impedimento del representante principal, o de su primero o segundo suplentes, en su caso, podrán ejercer la representación, en su orden, uno u otros según el caso, asumiéndola por el solo hecho de ejercerla, cesando en ese momento el ejercicio de la representación por el primero, segundo o tercer suplente en su caso.

Además, confiero (conferimos) poder a los abogados arriba nombrados, para obtener la protección de mi (nuestra) propiedad industrial y contra la competencia desleal, a cuyo efecto autorizo (amos) a los dichos apoderados para que me (nos) representen ante cualesquiera entidades o personas, ejerzan o no jurisdicción, especialmente ante las del orden

in due compliance with the terms of paragraph 1st. of article 543 of the Commercial Code, do hereby appoint EMILIO FERRERO, tpa. 31929; GONZALO PERDOMO, tpa. 831; LUZ CLEMENCIA DE PAEZ, tpa. 23555 and GERMAN CAVELIER, tpa. 832, domiciled at Carrera 4ª Nº 72 35, Bogotá, Colombia, the first as principal and the others as alternates, in the order of their appointment, as our representatives for all industrial property matters with faculty to receive notifications and to appoint attorneys in and out of Court. The first alternate shall replace the principal in case of his absence or of temporal or definitive impediment. The same rule will apply when the second alternate representative is to replace the first one, or when the third is to replace the first or second alternates in their turn, or both of them, second. In such cases, the principal representative, or the first or second alternates in their turn, or both of them, shall state their intention not to act as representatives through a declaration given before a Notary Public in Colombia, or before a Notary or another Public Official or a Colombian Consul abroad; and in case of impediment, the appropriate certificate shall suffice. If any of the appointees were to be definitively absent, the following [illegible] shall take its place. When the absence or impediment of the principal representative, or of the first or second alternate in their turn ceases, the representation can be taken again in their sequence, by the principal, the first or second alternate depending on case, and the mere fact or its exercise will suffice. The exercise of the representation by the first, second or third alternates in their turn shall end at such time.

COMO NOTARIA SEXTA DEL CIRCULO DE BOGOTA
CONSTA QUE LA FOTOCOPIA ORIGINAL QUE HE TENIDO A LA VISTA
BOGOTA D.C. REPUBLICA DE COLOMBIA
10 JUN 2009
AMPARO QUINTERO ARTURO
NOTARIA

In addition, we grant a Power of Attorney in favor of the above named attorneys at law so that they may obtain the protection of my (our) industrial property and against the unfair competition, for which purpose I (we) authorize the said attorneys to represent me (us) before any authorities or persons.

© CAVELIER ABOGADOS

S

...ministrativo, contencioso administrativo y judicial, así como los ...bunales de arbitramento, en todo lo concerniente a los siguientes ...suntos: a) Obtención de patentes de invención, modelos de utilidad, y diseños industriales; el registro de marcas de fábrica, colectivas, defensivas, de servicio, lemas comerciales, nombres comerciales, enseñas, nombres de dominio, variedades vegetales y denominaciones de origen; su renovación, traspaso, cambio de nombre o domicilio, cancelación voluntaria; y el registro de licencias de uso de esos derechos; b) Las acciones de competencia desleal, protección del consumidor, oposiciones u observaciones, cancelación administrativa y judicial, nulidad, medidas cautelares, concesión de licencias, la tutela, la protección de secretos industriales, y en general los juicios civiles, penales, administrativos o contencioso administrativos relacionados con estos derechos; acciones y procesos que promovamos o se nos promuevan. Y para que en todos los asuntos arriba determinados, puedan sustituir este mandato, transigir, conciliar, admitir los hechos del proceso, desistir, cancelar, recibir, renunciar, y ratificar los actos de agentes oficiosos.

with or without jurisdiction, specially those administrative, administrative contentious and judicial, as well as before Arbitration Court, in all matters concerning the following: a) Obtainment of patents, utility models and industrial designs; the registration of trademarks, collective, defensive and service marks, slogans, commercial names, trade emblems, domain names, vegetal varieties and denominations of origin; its renewal, assignment, change of name or domicile, voluntary cancellation; and the registration of licenses of use of the above rights; b) Actions of unfair competition, protection to the consumer, oppositions or observations, administrative or Court cancellation, nullity, infringement, granting of licenses, the action for writ mandamus, the protection of trade secrets, and in general the civil, penal, and administrative suits relating to those rights; actions and suits instituted by me (us) or against me (us). And that in all the above matters they may substitute this Power of Attorney, compromise, conciliate, admit the facts of the case, desist, cancel, receive, resign, and ratify acts done by representatives without a power of attorney.

Dado y firmado hoy/Given and signed this 12th of February, 2003

en/in Leverkusen

por/by Dr. Axel Bader, Dr. Ralf-Rüdiger Jesse

Firma Signature

Bayer CropScience AG

COMO NOTARIA SEXTA DEL CIRCULO DE BOGOTA D.C., HAGO CONSTAR QUE LA FOTOCOPIA COINCIDE CON EL ORIGINAL QUE HE TENIDO A LA VISTA BOGOTA D.C., REPUBLICA DE COLOMBIA

10 JUN. 2009

AMPARO QUINTERO ARTURO

NOTARIA

© CAVELIER ABOGADOS

6

AUTENTICACION NOTARIAL (SOCIEDAD)

frascrito Notario Certifica: Que la firma que antecede de Dr. Axel Bader y Dr. Ralf-Rüdiger Jesse

, auténtica; que el signatario desempeña actualmente el cargo de Secretarios

de la compañía Bayer CropScience AG

sociedad que actualmente existe y está organizada de acuerdo a las leyes de Alemania

que la dirección de dicha compañía es Alfred Nobel-Str. 50, 40789 Monheim, Alemania

y que el signatario tiene facultad para otorgar este documento.

Todos los hechos anteriores le constan por haber examinado los documentos respectivos y de todo ello da fe.

Dado y firmado en Leverkusen

El 12 de febrero, 2003

NOTARIAL AUTHENTICATION (COMPANY)

The undersigned Notary certifies: That the preceding signature of

Dr. Axel Bader and Dr. Ralf-Rüdiger Jesse

is authentic, that the signatory currently acts in the position of secretaries

of the company Bayer CropScience AG

a company currently existing and organized under the laws of Germany

that the address is Alfred-Nobel-Str. 50, 40789 Monheim, Germany

and that the signatory has the power to grant this document.

The Notary Public is aware and attests to the above facts upon examination of the corresponding documents.

Given and signed in Leverkusen

On 12th of February, 2003

El Notario Público - The Notary Public
(Firma-sello) (Signature-seal)

COMO NOTARIA SEXTA DEL CIRCULO DE BOGOTA D.C., HAGO CONSTAR QUE LA FOTOCOPIA COINCIDE CON EL ORIGINAL QUE HE TENIDO A LA VISTA
BOGOTA D.C., REPUBLICA DE COLOMBIA
10 JUN. 2009
AMPARO QUINTERO ARTURO
NOTARIA

7

URNr. 242/2003

Ich beglaubige die vor mir vollzogenen Unterschriften :

1. des Herrn Dr. Ralf-Rüdiger Jesse, geschäftsansässig in D 51368 Leverkusen, Bayerwerk, Germany,

2. des Herrn Dr. Axel Bader, geschäftsansässig in D 51368 Leverkusen, Bayerwerk, Germany,

- persönlich bekannt -.

Ich bescheinige aufgrund Einsicht in das Handelsregister des Amtsgerichts Langenfeld - HRB 3990 -, daß die genannten Herren berechtigt sind, die Bayer CropScience Aktiengesellschaft in Monheim am Rhein als Prokuristen einzeln zu vertreten.

Leverkusen, den 12. Februar 2003

Notar

COMO NOTARIA SEXTA DEL CIRCULO DE BOGOTA D.C., HAGO CONSTAR QUE LA FOTOCOPIA COINCIDE CON EL ORIGINAL QUE HE TENIDO A LA VISTA
BOGOTA D.C., REPUBLICA DE COLOMBIA
10 JUN. 2009
AMPARO QUINTERO ARTURO
NOTARIA

APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. Land: Bundesrepublik Deutschland

Diese öffentliche Urkunde

2. ist unterschrieben von

Dirk Heiderhoff

3. in seiner Eigenschaft als Notar

4. sie ist versehen mit dem ~~Stempel~~/Siegel des ~~(der)~~

Notars Dirk Heiderhoff

in Leverkusen

Bestätigt

5. in Köln 6. am 17. FEB 2003

7. durch den Vizepräsidenten des Landgerichts Köln

8. unter Nr. 482/03

9. Stempel/~~Siegel~~: 10. Unterschrift:

Caliebe

Der Präsident des Landgerichts Köln 6

COMO NOTARIO ...
D.C. HAGO CONSTAR ...
CON EL ORIGINAL QUE HE TENIDO
BOGOTA D.C. REPUBLICA DE ...

10 JUN. 2009

AMPARO QUINTERO ARTURO
NOTARIA

TRADUCCION OFICIAL No. 9450

de un documento escrito en Alemán, efectuada por Luz Arriaga de Herber, resolución del Ministerio de Justicia 599 del 6 de marzo 1978.-

---

Traducción de los sellos y autenticaciones que aparecen en el documento de representación y poder, escrito en español e inglés, por medio del cual la firma Bayer CropScience AG, domiciliada en Alfred-Nobel-Str. 50, D 40789 Monheim, Alemania, otorga poder a EMILIO FERRERO, tpa. 31929; GONZALO PERDOMO, tpa. 831; LUZ CLEMENCIA DE PAEZ, tpa 23555 y GERMAN CAVELIER, tpa. 832, domiciliados en la Carrera 4 No. 72-35, Bogotá, Colombia. Dado y firmado el 12 de febrero 2003 en Leverkusen, Alemania, por los señores Dr. Axel Bader y Dr. Ralf-Rüdiger Jesse.

Autenticación en español e inglés de las firmas antecedentes y certificació de existencia de la sociedad como notario de Leverkusem, Dirk Heiderhoff.

Fdo.: firma ilegible

Sello redondo en tinta:

Dirk Heiderhoff, notario de Leverkusen

NOTARIA SEXTA DEL CIRCULO DE BOGOTA D.C. HAGO CONSTAR QUE LA FOTOCOPIA COINCIDE CON EL ORIGINAL QUE HE TENIDO A LA VISTA BOGOTA D.C. REPUBLICA DE COLOMBIA

10 JUN. 2009

AMPARO QUINTERO ARTURO

NOTARIA

9

Protocolo notarial 242/2003

Certifico la autenticidad de la firma antecedentes puestas ante mí por los señores

1. Dr. Ralf-Rüdiger Jesse, con domicilio comercial en D-51368, Bayerwerk, Alemania,
2. Dr. Axel Bader, con domicilio comercial en D-51368, Bayerwerk, Alemania,

a quienes conozco en persona.

Certifico, por haber tenido la lista el registro de comercio del Juzgado Municipal de Langenfeld -HRB 3990- que los mencionados señores están facultados, en su calidad de apoderados, para representar individualmente a la firma Bayer CropScience Aktiengesellschaft, domiciliada en Monheim am Rhein.

Leverkusen, 12 de febrero 2003
(Hilo y oblea notarial)
Fdo.: firma ilegible, Notario

COMO NOTARIA SEXTA DEL CIRCULO DE BOGOTA D.C.; HAGO CONSTAR QUE LA FOTOCOPIA COINCIDE CON EL ORIGINAL QUE HE TENIDO A LA VISTA BOGOTA D.C., REPUBLICA DE COLOMBIA
10 JUN. 2009
AMPARO QUINTERO ARTURO
NOTARIA

Costas
Art. 141, 154 KostO
Valor EUROS 3.000,-
Derechos Art. 32,45 EUROS 10,-

Derechos Art. 58	EUROS 10,-
Derechos Art. 150	Euros 13,-
IVA	EUROS 5,28
Total	EUROS 38,28

Fdo.: Heiderhoff, notario

APOSTILLA

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. País: República Federal de Alemania

   Este documento público

2. Ha sido firmado por Dirk Heiderhoff

3. Actuando en calidad de notario

4. Lleva el sello del notario Dirk Heiderhoff, notario en Leverkusen

Certificado

5. en Colonia 6. El 17 de febrero 2003

7 por el Vicepresidente del Tribunal Regional de Colonia

8. bajo el No 482/03

9. Sello 10. Firma

El Presidente del

Tribunal Regional de Colonia

COMO NOTARIA SEXTA DEL CIRCULO DE BOGOTA D.C., HAGO CONSTAR QUE LA FOTOCOPIA COINCIDE CON EL ORIGINAL QUE SE TUVO A LA VISTA
BOGOTA D.C., REPUBLICA DE COLOMBIA
Cadena 10 JUN. 2009
AMPARO QUINTERO ARTURO
NOTARIA

ES TRADUCCIÓN FIEL COMPLETA, de la cual se deja copia en los archivos de estas oficinas para su confrontación.

Bogotá, 14 de marzo 2003.

COMO NOTARIO SEXTO DEL CIRCULO DE SANTAFE DE BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE ESTA(S) ANTERIOR(ES) FIRMA(S) PUESTA(S) POR

IDENTIFICADOS CON C.C. No.(s)

ES(SON) AUTENTICA(S)

SANTAFE DE BOGOTA, 18 MAR. 2003

NO SE ASUME RESPONSABILIDAD DEL TEXTO

LEGALIZACIONES BOGOTA D.C.

COMO NOTARIA SEXTA DEL CIRCULO DE BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE LA FOTOCOPIA COINCIDE CON EL ORIGINAL QUE HE TENIDO A LA VISTA BOGOTA D.C., REPUBLICA DE COLOMBIA

10 JUN. 2009

AMPARO QUINTERO ARTURO
NOTARIA

MINISTERIO DE RELACIONES EXTERIORES

208993

CUYA FIRMA APARECE EN EL DOCUMENTO DESEMPEÑA LAS FUNCIONES INDICADAS

11

TRADUCCIÓN OFICIAL No. 10.09/02 realizada por Diego Vargas, Traductor Oficial, Resolución No. 0001 de 1999 del Ministerio de Justicia y registrado ante el Ministerio de Relaciones Exteriores de Colombia.

A continuación se traducen los sellos y legalizaciones de un documento escrito en inglés y español por medio del cual Bayer CropScience AG, domiciliado en Alfred-Nobel-Str. 50, 40789 Monheim, Alemania, **por el presente ratifica la solicitud de patente No. 03.005.574, presentada por EMILIO FERRERO el 28 de enero de 2003 y** otorga derechos de representación y poder a los Doctores EMILIO FERRERO, tpa. 31929; GONZALO PERDOMO, tpa. 831; LUZ CLEMENCIA DE PÁEZ, tpa. 23555 y GERMÁN CAVELIER, tpa. 832, domiciliados en la Carrera 4° No. 72-35.

Dado y firmado hoy 12 de febrero de 2003

en Leverkusen

por Dr. Axel Brader, Dr. Ralf-Rüdiger Jesse

Bayer CropScience AG

COMO NOTARIA SEXTA DEL CIRCULO DE BOGOTA D.C., HAGO CONSTAR QUE LA FOTOCOPIA COINCIDE CON EL ORIGINAL QUE HE TENIDO A LA VISTA. BOGOTA D.C., REPUBLICA DE COLOMBIA
10 JUN. 2009
AMPARO QUINTERO ARTURO
NOTARIA

Firma Ilegible *Firma Ilegible*

(ANEXO)

AUTENTICACIÓN NOTARIAL (SOCIEDAD) en donde se certifican la firma anterior del Doctor Axel Bader y del Doctor Ralf-Rüdiger Jesse como

DIEGO F. VARGAS Z.
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
ESPAÑOL - INGLES – INGLES - ESPAÑOL
RES. 0001 DE ENERO 4 DE 19991

12

Secretarios de Bayer CropScience AG, una sociedad actualmente existente y organizada de acuerdo a las leyes de Alemania y con dirección en Alfred-Nobel-Str. 50, 40789 Monheim, Alemania. Dado y firmado en Leverkusen el 12 de febrero del 2003.

Firma Ilegible
Notario Público

Sello

Se anexa autenticación notarial en alemán de las firmas anteriores.

Respaldo:

Apostilla expedida por Alemania y certificado el 17 de febrero de 2003 bajo el número **482/03**.

Es traducción fiel y completa de la cual se deja copia en esta oficina para su confrontación.

DVZ/ID-4268/WPCL002G/COLO 13549-841-002-0

DIEGO F. VARGAS Z.
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
ESPAÑOL - INGLES – INGLES - ESPAÑOL
RES. 0001 DE ENERO 4 DE 1999
MINISTERIO DE JUSTICIA

COMO NOTARIA SEXTA DEL CIRCULO DE BOGOTA D.C. DAGO CONSTAR QUE LA FOTOCOPIA COINCIDE CON EL ORIGINAL QUE HE TENIDO A LA VISTA BOGOTA D.C. REPUBLICA DE COLOMBIA

10 JUN. 2009

AMPARO QUINTERO ARTURO
NOTARIA

NO SE ASUME RESPONSABILIDAD DEL TEXTO

2009 MAR 18 P 12: 24

JEFE DE LEGALIZACIONES BOGOTA D.C.

MINISTERIO DE RELACIONES EXTERIORES

D.F. 208992

CUYA FIRMA APARECE EN EL DOCUMENTO DESEMPEÑA LAS FUNCIONES INDICADAS

COMO NOTARIO SEXTO DEL CIRCULO DE SANTAFE DE BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE LA(S) ANTERIOR(ES) FIRMA(S) PUESTA(S) POR

IDENTIFICADOS CON C.C. No.(s)

ES(SON) AUTENTICA(S)

SANTAFE DE BOGOTA, 18 MAR 2009

Notario Sexto

SANTAFE DE BOGOTA, D.C.

COMO NOTARIA SEXTA DEL CIRCULO DE BOGOTA D.C., HAGO CONSTAR QUE LA FOTOCOPIA COINCIDE CON EL ORIGINAL QUE HE TENIDO A LA VISTA. BOGOTA D.C., REPUBLICA DE COLOMBIA

10 JUN. 2009

AMPARO QUINTERO ARTURO

NOTARIA

13

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
26. Juni 2008 (26.06.2008)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2008/074406 A4

(51) Internationale Patentklassifikation:
A01N 57/12 (2006.01) *A01N 43/56* (2006.01)
A01N 47/36 (2006.01) *A01N 25/32* (2006.01)
A01N 43/76 (2006.01) *A01P 13/00* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2007/010643

(22) Internationales Anmeldedatum:
7. Dezember 2007 (07.12.2007)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
06026145.0 18. Dezember 2006 (18.12.2006) EP

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US)*: **BAYER CROPSCIENCE AG** [DE/DE]; Alfred-Nobel-Str. 50, 40789 Monheim (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **BAUR, Peter** [DE/DE]; Schulstrasse 5, 56938 Schondorf (DE). **VERMEER, Ronald** [NL/DE]; Eulenkamp 1, 51371 Leverkusen (DE). **SÜSSMANN, Rainer** [DE/DE]; An der Landstrasse 1, 65549 Limburg (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:
— *mit internationalem Recherchenbericht*
— *mit geänderten Ansprüchen*

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen Recherchenberichts: 9. April 2009

Veröffentlichungsdatum der geänderten Ansprüche: 4. Juni 2009

(54) Title: PENETRATION ENHANCER FOR HERBICIDES AND SAFENERS

(54) Bezeichnung: PENETRATIONSFÖRDERER FÜR HERBIZIDE UND SAFENER

(57) Abstract: The invention relates to the field of chemical plant protection, especially the use of a specific compound as a penetration enhancer for agrochemical active ingredients from the group of herbicides and safeners. The compound used is tributoxyethyl phosphate (TBEP).

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft das Gebiet des chemischen Pflanzenschutzes, insbesondere die Verwendung einer speziellen Verbindung als Penetrationsförderer fur agrochemische Wirkstoffe aus der Gruppe der Herbizide und Safener. Bei der Verbindung handelt es sich um Tributoxyethylphosphat (TBEP).

WO 2008/074406 A4

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
26. Juni 2008 (26.06.2008)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2008/074406 A3

(51) Internationale Patentklassifikation:
A01N 57/12 (2006.01) *A01N 43/56* (2006.01)
A01N 47/36 (2006.01) *A01N 25/32* (2006.01)
A01N 43/76 (2006.01) *A01P 13/00* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2007/010643

(22) Internationales Anmeldedatum:
7. Dezember 2007 (07.12.2007)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
06026145.0 18. Dezember 2006 (18.12.2006) EP

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US)*: **BAYER CROPSCIENCE AG** [DE/DE]; Alfred-Nobel-Str. 50, 40789 Monheim (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **BAUR, Peter** [DE/DE]; Schulstrasse 5, 56938 Schondorf (DE). **VERMEER, Ronald** [NL/DE]; Eulenkamp 1, 51371 Leverkusen (DE). **SÜSSMANN, Rainer** [DE/DE]; An der Landstrasse 1, 65549 Limburg (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:
— *mit internationalem Recherchenbericht*
— *vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen*

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen Recherchenberichts: 9. April 2009

(54) Title: PENETRATION ENHANCER FOR HERBICIDES AND SAFENERS

(54) Bezeichnung: PENETRATIONSFÖRDERER FÜR HERBIZIDE UND SAFENER

(57) Abstract: The invention relates to the field of chemical plant protection, especially the use of a specific compound as a penetration enhancer for agrochemical active ingredients from the group of herbicides and safeners. The compound used is tributoxyethyl phosphate (TBEP).

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft das Gebiet des chemischen Pflanzenschutzes, insbesondere die Verwendung einer speziellen Verbindung als Penetrationsförderer fur agrochemische Wirkstoffe aus der Gruppe der Herbizide und Safener. Bei der Verbindung handelt es sich um Tributoxyethylphosphat (TBEP).

WO 2008/074406 A3

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
26. Juni 2008 (26.06.2008)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2008/074406 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:
A01N 25/32 (2006.01) *A01P 13/00* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2007/010643

(22) Internationales Anmeldedatum:
7. Dezember 2007 (07.12.2007)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
06026145.0 18. Dezember 2006 (18.12.2006) EP

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US)*: **BAYER CROPSCIENCE AG** [DE/DE]; Alfred-Nobel-Str. 50, 40789 Monheim (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **BAUR, Peter** [DE/DE]; Schulstrasse 5, 56938 Schondorf (DE). **VERMEER, Ronald** [NL/DE]; Eulenkamp 1, 51371 Leverkusen (DE). **SÜSSMANN, Rainer** [DE/DE]; An der Landstrasse 1, 65549 Limburg (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:
— *ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts*

(54) Title: PENETRATION ENHANCER FOR HERBICIDES AND SAFENERS

(54) Bezeichnung: PENETRATIONSFÖRDERER FÜR HERBIZIDE UND SAFENER

(57) Abstract: The invention relates to the field of chemical plant protection, especially the use of a specific compound as a penetration enhancer for agrochemical active ingredients from the group of herbicides and safeners. The compound used is tributoxyethyl phosphate (TBEP).

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft das Gebiet des chemischen Pflanzenschutzes, insbesondere die Verwendung einer speziellen Verbindung als Penetrationsförderer fur agrochemische Wirkstoffe aus der Gruppe der Herbizide und Safener. Bei der Verbindung handelt es sich um Tributoxyethylphosphat (TBEP).

WO 2008/074406 A2

Beschreibung

Penetrationsförderer für Herbizide und Safener

Die Erfindung betrifft das Gebiet des chemischen Pflanzenschutzes, insbesondere die Verwendung einer speziellen Verbindung als Penetrationsförderer für agrochemische Wirkstoffe aus der Gruppe der Herbizide und Safener sowie Pflanzenschutzmittel enthaltend diese Verbindung. Bei der Verbindung handelt es sich um Tributoxyethylphosphat (CAS Regno: 78-51-3; im folgenden als TBEP bezeichnet).

Die Förderung der Penetration von Herbiziden und Safenern in Pflanzen wird durch 'Penetrationsförderer' bewirkt. Unter dem Begriff Penetrationsförderer werden Verbindungen verstanden, welche die Aufnahme von Herbiziden und Safenern, allein oder in Mischung, durch die Kutikula einer Pflanze in die Pflanze fördern, d.h. die Aufnahmegeschwindigkeit beschleunigen und/oder die aufgenommene Menge des Wirkstoffs in die Pflanze erhöhen.

Stoffe, welche die Penetration von Herbiziden und/oder Safenern durch die Kutikula der Pflanze erhöhen sind wertvolle Hilfsstoffe im chemischen Pflanzenschutz. Verschiedene Stoffklassen sind als Penetrationsförderer bereits bekannt (siehe z.B. WO 2005/104844 A). DE 3513889 A1 behandelt allgemein Penetrationsförderer als "Aktivator" für Biozide und in EP 579052 A2 werden als Penetrationsförderer Verbindungen aus der Gruppe Alkylphosphate, wie Tributylphosphat und Tripropylphosphat, beschriebenen. Trotzdem besteht unter verschiedenen Gesichtspunkten immer noch ein Bedarf an weiteren Verbindungen mit vorteilhafteren Eigenschaften.

Aufgabe der Erfindung ist es daher, weitere vorteilhafte Stoffe mit penetrationsfördernden Eigenschaften für agrochemische Wirkstoffe bereitzustellen.

Es wurde nun überraschend gefunden, dass sich das Lösungsmittel TBEP im Gegensatz zu vielen anderen Lösungsmitteln in bestimmten niedrigeren Aufwandmengen und bestimmten Mischungsverhältnissen zum Wirkstoff zur Erhöhung der Penetration von Herbiziden und Safenern, allein oder in Mischung, durch die Kutikula der Pflanze und damit zur biologischen Wirkungssteigerung von Pflanzenschutzmitteln eignet.

TBEP ist schon als Lösungsmittel in entsprechend hohen Aufwandmengen im Pflanzenschutz bekannt, wie in Herbiziden (siehe z.B. WO 01/47356 A1, EP 1251736 B1, WO 00/56146 A1, EP 1164842 B1) und Insektiziden (siehe z.B. JP 08291004 A, US 5674517 A). Aus GB 2022070 A ist TBEP bekannt zur Entblätterung, wobei es in Verhältnissen von (TBEP : Wirkstoff) 2 :1 bis 4 : 1 den zu herbiziden Wirkstoffen zugesetzt wurde. Auf dem Gebiet der Fungizide scheint die Verwendung von TBEP als Penetrationsförderer noch unbekannt zu sein.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Förderung der Penetration, wobei man die Komponenten

(A) einen oder mehrere Wirkstoffe aus der Gruppe der Herbizide und/oder Safener,

(B) Tributoxyethylphosphat (TBEP) in Dosierungen von 2,5 bis 150,0 g/ha und

(C) gegebenenfalls einen oder mehrere Emulgatoren, vorzugsweise aus der Gruppe der ionischen und nicht-ionischen Emulgatoren und deren Gemische mit HLB-Werten von 10 bis 17,

gleichzeitig oder sequentiell auf die Schadpflanzen appliziert.

Ebenso Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung des hier beschriebenen Verfahrens, wobei man die Komponenten gleichzeitig oder sequentiell auf die Schadpflanzen appliziert.

Da der Wirkmechanismus von TBEP als Penetrationsförderer grundsätzlich unabhängig von der Art des eingesetzten agrochemischen Wirkstoffs ist, kommen alle Wirkstoffe aus der Gruppe der Herbizide in Frage, deren biologische

Wirksamkeit gegen Unkäuter im weiteren Sinne, im folgenden als Schadpflanzen bezeichnet, durch erhöhtes Eindringen in die Schadpflanze gesteigert werden kann. In Falle der Wirkstoffe aus der Gruppe der Safener wird ein erhöhtes Eindringen in die Kulturpflanze gewünscht, damit die Schutzwirkung gesteigert werden kann.

Vorzugsweise genannt seien Wirkstoffe aus der Gruppe der Herbizide, umfassend auch Pflanzenwuchsregulatoren, und aus der Gruppe der Safener, sowie Pflanzennährstoffe, die über systemische Eigenschaften verfügen, sowie als Kombinationspartner in Frage kommende Kontaktmittel. Im folgenden beinhaltet der Begriff Herbizide sowohl Herbizide wie auch Pflanzenwuchsregulatoren soweit aus dem Zusammenhang nichts anderes hervorgeht.

Weiterhin bevorzugt innerhalb der oben genannten Gruppen sind systemische Wirkstoffe, d.h. solche die von der Pflanze durch die Blätter oder über die Wurzeln aufgenommen und im Saftstrom, dem Transportsystem oder Pflanze, weitergeleitet werden. Besonders bevorzugt sind solche Wirkstoffe, die einen Log P Wert von ≤ 4 aufweisen (bestimmt gemäß EEC-Directive 79/831 Annex V. A8 durch HPLC, Gradientenmethode, Acetronitril / 0,1 % wässrige Phosphorsäure), insbesondere solche mit einem Log P Wert von ≤ 4 und $\geq 0{,}1$.

Beispiele für einzelne Wirkstoffe aus der Gruppe der Herbizide, umfassend auch Pflanzenwuchsregulatoren, und aus der Gruppe der Safener sind:

<u>Herbizide</u>

Beispiele für Herbizide sind z.B. ALS-Inhibitoren (Acetolactat-Synthetase-Inhibitoren) oder Herbizide aus der Gruppe der Carbamate, Thiocarbamate, Halogenacetanilide, substituierte Phenoxy-, Naphthoxy- und Phenoxyphenoxycarbonsäure-Derivate sowie Heteroaryloxy-phenoxyalkancarbonsäure-Derivate, wie Chinolyloxy-, Chinoxalyl-oxy-, Pyridyloxy-, Benzoxazolyloxy- und Benzthiazolyloxyphenoxyalkan-carbonsäureester, Cyclo-hexandionabkömmlinge, Imidazolinone, Phosphor-haltige Herbizide, z.B. vom Glufosinate-Typ oder vom Glyphosate-Typ, Pyrimidinyloxy-

pyridincarbonsäure-Derivate, Pyrimidyloxy-benzoesäure-Derivate, Triazolo-pyrimidin-sulfonamid-Derivate sowie S-(N-Aryl-N-alkylcarbamoylmethyl)-dithiophosphorsäureester, Harnstoffe sowie Hydroxybenzonitrile.

Bei den herbiziden Wirkstoffen aus der Gruppe der ALS-Inhibitoren wie Sulfonylharnstoffe sind im Sinne der vorliegenden Erfindung neben den neutralen Verbindungen stets auch deren Salze mit anorganischen und/oder organischen Gegenionen zu verstehen. So können z.B. Sulfonylharnstoffe z.B. Salze bilden, bei denen der Wasserstoff der $-SO_2-NH-$Gruppe durch ein für die Landwirtschaft geeignetes Kation ersetzt ist. Diese Salze sind beispielsweise Metallsalze, insbesondere Alkalimetallsalze oder Erdalkalimetallsalze, insbesondere Natrium- und Kaliumsalze, oder auch Ammoniumsalze oder Salze mit organischen Aminen. Ebenso kann Salzbildung durch Anlagerung einer Säure an basischen Gruppen, wie z.B. Amino und Alkylamino, erfolgen. Geeignete Säuren hierfür sind starke anorganische und organische Säuren, beispielsweise HCl, HBr, H_2SO_4 oder HNO_3.

A) Bevorzugte ALS-Inhibitoren entstammen aus der Reihe der Sulfonylharnstoffe und/oder ihrer Salze, z.B. Pyrimidin- oder Triazinylaminocarbonyl-[benzol-, pyridin-, pyrazol-, thiophen- und (alkylsulfonyl)-alkylamino-]-sulfamide. Solche geeigneten Sulfonylharnstoffe sind beispielsweise

A1) Phenyl- und Benzylsulfonylharnstoffe und verwandte Verbindungen, z.B.
1-(2-Chlorphenylsulfonyl)-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-harnstoff (Chlorsulfuron),
1-(2-Ethoxycarbonylphenylsulfonyl)-3-(4-chlor-6-methoxypyrimidin-2-yl)-harnstoff (Chlorimuron-ethyl),
1-(2-Methoxyphenylsulfonyl)-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-harnstoff (Metsulfuron-methyl),
1-(2-Chlorethoxyphenylsulfonyl)-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-harnstoff (Triasulfuron),
1-(2-Methoxycarbonylphenylsulfonyl)-3-(4,6-dimethylpyrimidin-2-yl)-harnstoff (Sulfumeturon-methyl),

1-(2-Methoxycarbonylphenylsulfonyl)-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-3-methylharnstoff (Tribenuron-methyl),
1-(2-Methoxycarbonylbenzylsulfonyl)-3-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)-harnstoff (Bensulfuron-methyl),
1-(2-Methoxycarbonylphenylsulfonyl)-3-(4,6-bis-(difluormethoxy)pyrimidin-2-yl)-harnstoff, (Primisulfuron-methyl),
3-(4-Ethyl-6-methoxy-1,3,5-triazin-2-yl)-1-(2,3-dihydro-1,1-dioxo-2-methylbenzo-[b]thiophen-7-sulfonyl)-harnstoff (EP-A 0 079 683),
3-(4-Ethoxy-6-ethyl-1,3,5-triazin-2-yl)-1-(2,3-dihydro-1,1-dioxo-2-methylbenzo[b]-thiophen-7-sulfonyl)harnstoff (EP-A 0 079 683),
3-(4-Methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-1-(2-methoxycarbonyl-5-jod-phenyl-sulfonyl)-harnstoff (Iodosulfuron-methyl und dessen Natriumsalz, WO 92/13845),
DPX-66037, Triflusulfuron-methyl (s. Brighton Crop Prot. Conf. - Weeds - 1995, S. 853),
CGA-277476, (s. Brighton Crop Prot. Conf. - Weeds - 1995, S. 79),
Methyl-2-[3-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)ureidosulfonyl]-4-methansulfon-amido-methyl-benzoat (Mesosulfuron-methyl, WO 95/10507),
N,N-Dimethyl-2-[3-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)ureidosulfonyl]-4-formylamino-benzamid (Foramsulfuron, WO 95/01344);

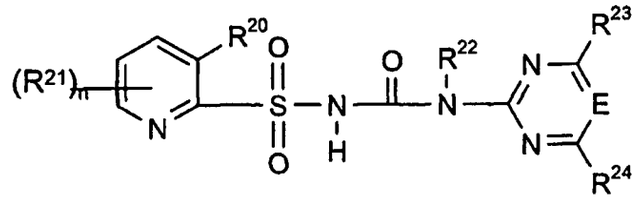
A2) Thienylsulfonylharnstoffe, z.B.
1-(2-Methoxycarbonylthiophen-3-yl)-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)harnstoff (Thifensulfuron-methyl);

A3) Pyrazolylsulfonylharnstoffe, z.B.
1-(4-Ethoxycarbonyl-1-methylpyrazol-5-yl-sulfonyl)-3-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)harnstoff (Pyrazosulfuron-methyl);
Methyl-3-chlor-5-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-ylcarbamoylsulfamoyl)-1-methyl-pyrazol-4-carboxylat (EP-A 0 282 613);
5-(4,6-Dimethylpyrimidin-2-yl-carbamoylsulfamoyl)-1-(2-pyridyl)-pyrazol-4-carbonsäuremethylester (NC-330, s. Brighton Crop Prot. Conference 'Weeds' 1991, Vol. 1, S. 45 ff.),

DPX-A8947, Azimsulfuron, (s. Brighton Crop Prot. Conf. 'Weeds' 1995, S. 65);

A4) Sulfondiamid-Derivate, z.B. 3-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)-1-(N-methyl-N-methylsulfonylaminosulfonyl)-harnstoff (Amidosulfuron) und dessen Strukturanaloge (EP-A 0 131 258 und Z. Pfl. Krankh. Pfl. Schutz, Sonderheft XII, 489-497 (1990));

A5) Pyridylsulfonylharnstoffe, z.B. 1-(3-N,N-Dimethylaminocarbonylpyridin-2-ylsulfonyl)-3-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)-harnstoff (Nicosulfuron), 1-(3-Ethylsulfonylpyridin-2-ylsulfonyl)-3-(-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)-harnstoff (Rimsulfuron), 2-[3-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)-ureidosulfonyl]-6-trifluormethyl-3-pyridin-carbonsäuremethylester, Natriumsalz (DPX-KE 459, Flupyrsulfuron, s. Brighton Crop Prot. Conf. Weeds, 1995, S. 49), Pyridylsulfonylharnstoffe, wie sie z.B. in DE-A 40 00 503 und DE-A 40 30 577 beschrieben sind, vorzugsweise solche der Formel



worin

E CH oder N, vorzugsweise CH,

R^{20} Iod oder $NR^{25}R^{26}$,

R^{21} Wasserstoff, Halogen, Cyano, (C_1-C_3)-Alkyl, (C_1-C_3)-Alkoxy, (C_1-C_3)-Halogenalkyl, (C_1-C_3)-Halogenalkoxy, (C_1-C_3)-Alkylthio, (C_1-C_3)-Alkoxy-(C_1-C_3)-alkyl, (C_1-C_3)-Alkoxy-carbonyl, Mono- oder Di-((C_1-C_3)-alkyl)-amino, (C_1-C_3)-Alkylsulfinyl oder -sulfonyl, $SO_2-NR^xR^y$ oder $CO-NR^xR^y$, insbesondere Wasserstoff,

R^x, R^y unabhängig voneinander Wasserstoff, (C_1-C_3)-Alkyl, (C_1-C_3)-Alkenyl, (C_1-C_3)-Alkinyl oder zusammen $-(CH_2)_4-$, $-(CH_2)_5-$ oder $-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$,

n 0,1,2 oder 3, vorzugsweise 0 oder 1 ist,

R^{22} Wasserstoff oder CH_3,

R^{23} Halogen, (C_1-C_2)-Alkyl, (C_1-C_2)-Alkoxy, (C_1-C_2)-Halogenalkyl, insbesondere CF_3, (C_1-C_2)-Halogenalkoxy, vorzugsweise $OCHF_2$ oder OCH_2CF_3,

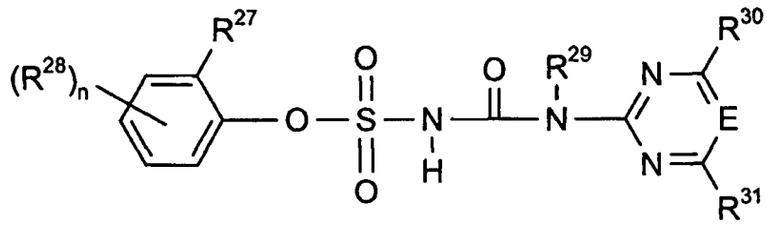
R^{24} (C_1-C_2)-Alkyl, (C_1-C_2)-Halogenalkoxy, vorzugsweise $OCHF_2$, oder (C_1-C_2)-Alkoxy,

R^{25} (C_1-C_4)-Alkyl,

R^{26} (C_1-C_4)-Alkylsulfonyl oder

R^{25} und R^{26} gemeinsam eine Kette der Formel $-(CH_2)_3SO_2-$ oder $-(CH_2)_4SO_2-$ bedeuten, z.B. 3-(4,6-Dimethoxypyrimiden-2-yl)-1-(3-N-methylsulfonyl-N-methyl-aminopyridin-2-yl)-sulfonylharnstoff, oder deren Salze;

A6) Alkoxyphenoxysulfonylharnstoffe, wie sie z.B. in EP-A 0 342 569 beschrieben sind, vorzugsweise solche der Formel



worin

E CH oder N, vorzugsweise CH,

R^{27} Ethoxy, Propoxy oder Isopropoxy,

R^{28} Halogen, NO_2, CF_3, CN, (C_1-C_4)-Alkyl, (C_1-C_4)-Alkoxy, (C_1-C_4)-Alkylthio oder (C_1-C_3)-Alkoxy-carbonyl, vorzugsweise in 6-Position am Phenylring,

n 0, 1, 2 oder 3, vorzugsweise 0 oder 1,

R^{29} Wasserstoff, (C_1-C_4)-Alkyl oder (C_3-C_4)-Alkenyl,

R^{30}, R^{31} unabhängig voneinander Halogen, (C_1-C_2)-Alkyl, (C_1-C_2)-Alkoxy, (C_1-C_2)-Halogenalkyl, (C_1-C_2)-Halogenalkoxy oder (C_1-C_2)-Alkoxy-(C_1-C_2)-alkyl,

vorzugsweise OCH_3 oder CH_3, bedeuten, z.B. 3-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)-1-(2-ethoxyphenoxy)-sulfonylharnstoff, oder deren Salze;

A7) Imidazolylsulfonylharnstoffe, z.B. MON 37500, Sulfosulfuron (s. Brighton Crop Prot. Conf. 'Weeds', 1995, S: 57), und andere verwandte Sulfonylharnstoff-Derivate und Mischungen daraus;

Typische Vertreter dieser Wirkstoffe sind unter anderem die nachfolgend aufgeführten Verbindungen: Amidosulfuron, Azimsulfuron, Bensulfuron-Methyl, Chlorimuron-Ethyl, Chlorsulfuron, Cinosulfuron, Cyclosulfamuron, Ethametsulfuron-Methyl, Ethoxysulfuron, Flazasulfuron, Flupyrsulfuron-Methyl-Natrium, Halosulfuron-Methyl, Imazosulfuron, Metsulfuron-Methyl, Nicosulfuron, Oxasulfuron, Primisulfuron-Methyl, Prosulfuron, Pyrazosulfuron-Ethyl, Rimsulfuron, Sulfometuron-Methyl, Sulfosulfuron, Thifensulfuron-Methyl, Triasulfuron, Tribenuron-Methyl, Triflusulfuron-Methyl, Iodosulfuron-Methyl und dessen Natriumsalz (WO 92/13845), Mesosulfuron-Methyl und dessen Natriumsalz (Agrow Nr. 347, 3. März 2000, Seite 22 (PJB Publications Ltd. 2000)) und Foramsulfuron und dessen Natriumsalz (Agrow Nr. 338, 15. Oktober 1999, Seite 26 (PJB Publications Ltd..2000)).

B) Herbizide vom Typ der Phenoxyphenoxy- und Heteroaryloxyphenoxycarbonsäure-Derivate, wie

B1) Phenoxyphenoxy- und Benzyloxyphenoxy-carbonsäure-Derivate, z.B. 2-(4-(2,4-Dichlorphenoxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester (Diclofop-methyl), 2-(4-(4-Brom-2-chlorphenoxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester (DE-A 26 01 548), 2-(4-(4-Brom-2-fluorphenoxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester (US-A 4,808,750), 2-(4-(2-Chlor-4-trifluormethylphenoxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester (DE-A 24 33 067),
2-(4-(2-Fluor-4-trifluormethylphenoxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester (US-A 4,808,750),
2-(4-(2,4-Dichlorbenzyl)-phenoxy)-propionsäuremethylester (DE-A 24 17 487),
4-(4-(4-Trifluormethylphenoxy)-phenoxy)-pent-2-en-säureethylester,

2-(4-(4-Trifluormethylphenoxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester (DE-A 24 33 067);

B2) "Einkernige" Heteroaryloxyphenoxy-alkancarbonsäure-Derivate, z.B. 2-(4-(3,5-Dichlorpyridyl-2-oxy)-phenoxy)-propionsäureethylester (EP-A 0 002 925), 2-(4-(3,5-Dichlorpyridyl-2-oxy)-phenoxy)-propionsäurepropargylester (EP-A 0 003 114), 2-(4-(3-Chlor-5-trifluormethyl-2-pyridyloxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester (EP-A 0 003 890), 2-(4-(3-Chlor-5-trifluormethyl-2-pyridyloxy)-phenoxy)-propionsäureethylester (EP-A 0 003 890), 2-(4-(5-Chlor-3-fluor-2-pyridyloxy)-phenoxy)-propionsäurepropargylester (EP-A 0 191 736), 2-(4-(5-Trifluormethyl-2-pyridyloxy)-phenoxy)-propionsäurebutylester (Fluazifop-butyl);

B3) "Zweikernige" Heteroaryloxyphenoxy-alkancarbonsäure-Derivate, z.B. 2-(4-(6-Chlor-2-chinoxalyloxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester und -ethylester (Quizalofopmethyl und Quizalofopethyl), 2-(4-(6-Fluor-2-chinoxalyloxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester (s. J. Pest. Sci. Vol. 10, 61 (1985)), 2-(4-(6-Chlor-2-chinoxalyloxy)-phenoxy)-propionsäure-2-isopropylidenaminooxy-ethylester (Propaquizafop), 2-(4-(6-Chlorbenzoxazol-2-yl-oxy)-phenoxy)-propionsäureethylester (Fenoxaprop-ethyl), dessen D(+) Isomer (Fenoxaprop-P-ethyl) und 2-(4-(6-Chlorbenzthiazol-2-yloxy)-phenoxy)-propionsäureethylester (DE-A 26 40 730), 2-(4-(6-Chlorchinoxalyloxy)-phenoxy)-propionsäure-tetrahydro-2-furylmethylester (EP-A 0 323 727);

C) Chloracetanilide, z.B. N-Methoxymethyl-2,6-diethyl-chloracetanilid (Alachlor), N-(3-Methoxyprop-2-yl)-2-methyl-6-ethyl-chloracetanilid (Metolachlor),

N-(3-Methyl-1,2,4-oxadiazol-5-yl-methyl)-chloressigsäure-2,6-dimethylanilid,
N-(2,6-Dimethylphenyl)-N-(1-pyrazolylmethyl)-chloressigsäureamid (Metazachlor);

D) Thiocarbamate, z.B.
S-Ethyl-N,N-dipropylthiocarbamat (EPTC),
S-Ethyl-N,N-diisobutylthiocarbamat (Butylate);

E) Cyclohexandionoxime, z.B.
3-(1-Allyloxyiminobutyl)-4-hydroxy-6,6-dimethyl-2-oxocyclohex-3-encarbonsäuremethylester, (Alloxydim),
2-(1-Ethoxyiminobutyl)-5-(2-ethylthiopropyl)-3-hydroxy-cyclohex-2-en-1-on (Sethoxydim),
2-(1-Ethoxyiminobutyl)-5-(2-phenylthiopropyl)-3-hydroxy-cyclohex-2-en-1-on (Cloproxydim),
2-(1-(3-Chlorallyloxy)-iminobutyl)-5-(2-ethylthiopropyl)-3-hydroxy-cyclohex-2-en-1-on,
2-(1-(3-Chlorallyloxy)-iminopropyl)-5-(2-ethylthiopropyl)-3-hydroxy-cyclohex-2-en-1-on (Clethodim),
2-(1-Ethoxyiminobutyl)-3-hydroxy-5-(thian-3-yl)-cyclohex-2-en-on (Cycloxydim),
2-(1-Ethoxyiminopropyl)-5-(2,4,6-trimethylphenyl)-3-hydroxy-cyclohex-2-en-1-on (Tralkoxydim);

F) Imidazolinone, z.B.
2-(4-Isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)-5-methylbenzoesäure-methylester und 2-(4-Isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)-4-methylbenzoesäure (Imazamethabenz),
5-Ethyl-2-(4-isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)-pyridin-3-carbonsäure (Imazethapyr),
2-(4-Isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)-chinolin-3-carbonsäure (Imazaquin),
2-(4-Isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)-pyridin-3-carbonsäure (Imazapyr),
5-Methyl-2-(4-isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)-pyridin-3-carbonsäure (Imazethamethapyr);

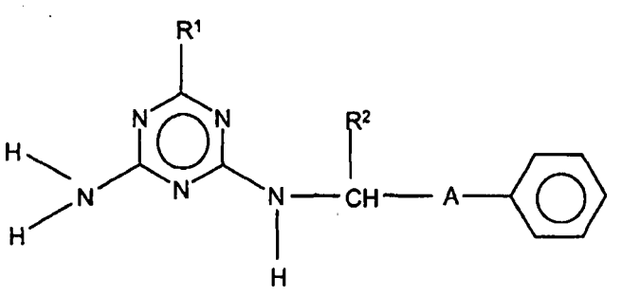
G) Triazolopyrimidinsulfonamid-Derivate, z.B.
N-(2,6-Difluorphenyl)-7-methyl-1,2,4-triazolo[1,5-c]pyrimidin-2-sulfonamid (Flumetsulam),
N-(2,6-Dichlor-3-methylphenyl)-5,7-dimethoxy-1,2,4-triazolo[1,5-c]pyrimidin-2-sulfonamid,
N-(2,6-Difluorphenyl)-7-fluor-5-methoxy-1,2,4-triazolo[1,5-c]-pyrimidin-2-sulfonamid,
N-(2,6-Dichlor-3-methylphenyl)-7-chlor-5-methoxy-1,2,4-triazolo[1,5-c]-pyrimidin-2-sulfonamid,
N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl)-5,7-dimethyl-1,2,4-triazolo[1,5-c]-pyrimidin-2-sulfonamid (EP-A 0 343 752, US-A 4,988,812);

H) Benzoylcyclohexandione, z.B.
2-(2-Chlor-4-methylsulfonylbenzoyl)-cyclohexan-1,3-dion (SC-0051, EP-A 0 137 963), 2-(2-Nitrobenzoyl)-4,4-dimethyl-cyclohexan-1,3-dion (EP-A 0 274 634), 2-(2-Nitro-3-methylsulfonylbenzoyl)-4,4-dimethylcyclohexan-1,3-dion (WO 91/13548);

I) Pyrimidinyloxy-pyridincarbonsäure- bzw. Pyrimidinyloxybenzoesäure-Derivate, z.B.
3-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)-oxy-pyridin-2-carbonsäurebenzylester (EP-A 0 249 707),
3-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)-oxy-pyridin-2-carbonsäuremethylester (EP-A 0 249 707),
2,6-Bis[(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)-oxy]-benzoesäure (EP-A 0 321 846),
2,6-Bis[(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)-oxy]-benzoesäure-1-(ethoxycarbonyl-oxyethyl)-ester (EP-A 0 472 113);

J) S-(N-Aryl-N-alkyl-carbamoylmethyl)-dithiophosphonsäureester, wie S-[N-(4-Chlorphenyl)-N-isopropyl-carbamoylmethyl]-O,O-dimethyl-dithiophosphat (Anilophos).

K) Alkylazine, z.B. wie beschrieben in WO-A 97/08156, WO-A-97/31904, DE-A-19826670, WO-A-98/15536, WO-A-98/15537, WO-A-98/15538, WO-A-98/15539 sowie auch DE-A-19828519, WO-A-98/34925, WO-A-98/42684, WO-A-99/18100, WO-A-99/19309, WO-A-99/37627 und WO-A-99/65882, vorzugsweise solche der Formel (K)



(K)

worin

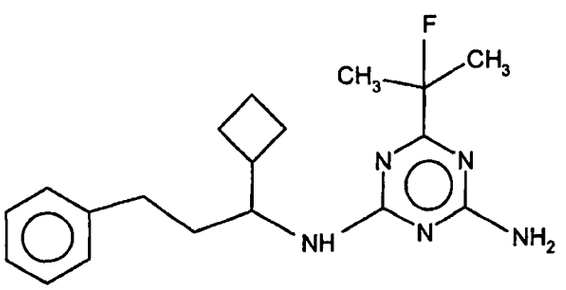
R^1 $(C_1\text{-}C_4)$-Alkyl oder $(C_1\text{-}C_4)$-Haloalkyl;

R^2 $(C_1\text{-}C_4)$-Alkyl, $(C_3\text{-}C_6)$-Cycloalkyl oder $(C_3\text{-}C_6)$-Cycloalkyl-$(C_1\text{-}C_4)$-Alkyl und

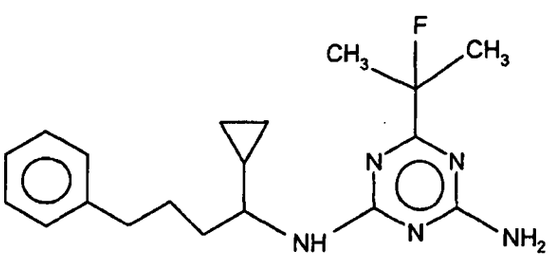
A $-CH_2-$, $-CH_2-CH_2-$, $-CH_2-CH_2-CH_2-$, $-O-$, $-CH_2-CH_2-O-$, $-CH_2-CH_2-CH_2-O-$

bedeuten, besonders bevorzugt solche der Formel K1-K7

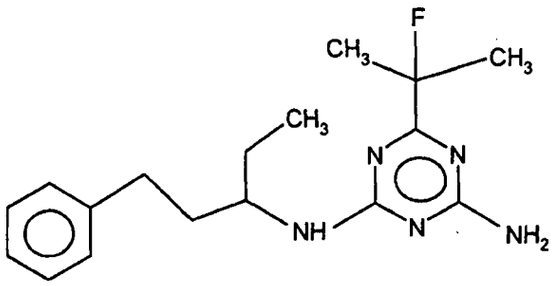
(K1)



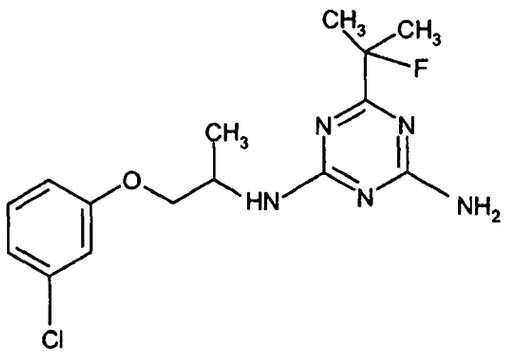
(K2)



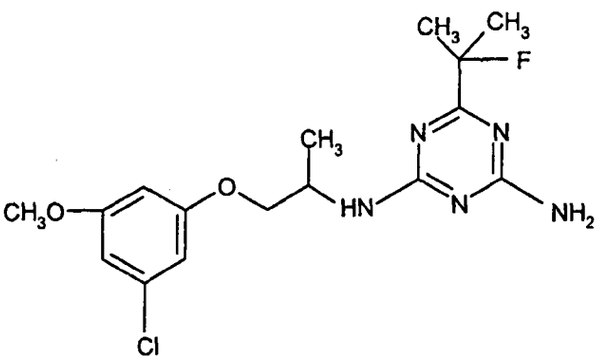
(K3)



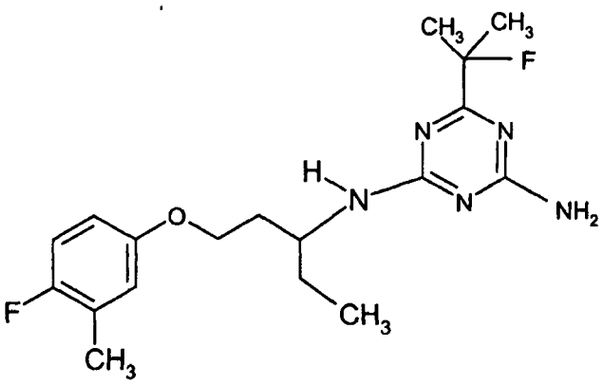
(K4)



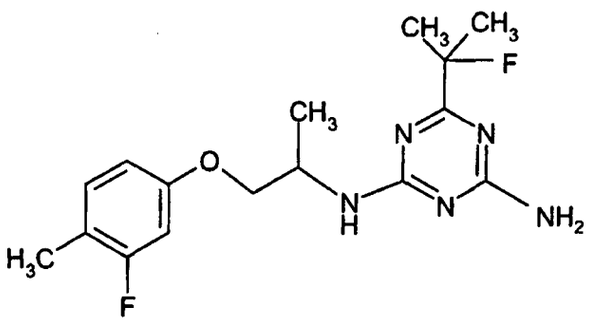
(K5)



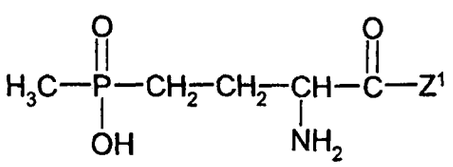
(K6)



(K7)



L) phosphorhaltige Herbizide, z.B. eine oder mehrere Verbindungen der Formel (IV) oder deren Derivate wie Salze,



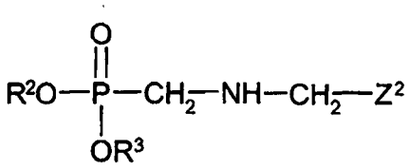
(IV)

worin

Z^1 einen Rest der Formel -OM, $-NHCH(CH_3)CONHCH(CH_3)CO_2M$ oder $-NHCH(CH_3)CONHCH[CH_2CH(CH_3)_2]CO_2M$ und

M = H oder ein Salz bildendes Kation bedeuten,

und/oder eine oder mehrere Verbindungen der Formel (V) oder deren Derivate wie Salze,



(V)

worin

Z^2 einen Rest der Formel CN oder CO_2R^1 bedeutet, in dem R^1 = Q oder ein Salz bildendes Kation ist und dabei Q = H, Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl oder C_6-C_{10}-Aryl, das unsubstituiert oder substituiert ist und vorzugsweise unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Alkyl, Alkoxy, Halogen, CF_3, NO_2 und CN substituiert ist, und

R^2,R^3 jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl, C_6-C_{10}-Aryl, das unsubstituiert oder substituiert ist und vorzugsweise unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Alkyl, Alkoxy, Halogen, CF_3, NO_2 und CN substituiert ist, oder Biphenyl oder ein Salz bildendes Kation bedeuten.

Beispiele für Wirkstoffe der Formel (IV) und (V) sind folgende:

- Glufosinate und dessen Ammoniumsalz in racemischer Form, d.h. 2-Amino-4-[hydroxy(methyl)phosphinoyl]-butansäure bzw. dessen Ammoniumsalz,
- das L-Enantiomer von Glufosinate und dessen Ammoniumsalz,
- Bilanafos/Bialaphos, d.h. L-2-Amino-4-[hydroxy(methyl)phosphinoyl]-butanoyl-L-alaninyl-L-alanin und dessen Natriumsalz
- Glyphosate.

M) Carbamate, z.B. Asulam, Carbetamide, Chloropham und Propham;

N) Benzofurane, z.B. Benfuresate und Ethofumesate;

O) Phytohormone;

P) Auxine und Auxinanaloga, z.B. 4-Indol-3-buttersäure, Indol-3-essigsäure, 1-Naphthylessigsäure, 2-(1-Naphthyl)acetamid und 2-Naphthyloxyessigsäure;

Q) Zytokinine, z.B. Cythokinin, Kinetin und 6-Benzylaminopurin;

R) Gibberelline, z.B. Gibberillinsäure, Gibberillin A4 und A7;

S) Absissinsäure- und deren Derivate;

T) Ethylenvorläufer, z.B. Ethephon;

U) Herbizide aus der Gruppe der Fettsäuresynthetase-Inhibitoren;

V) Harnstoffe, z.B. Chlorotoluron, Dimefuron, Diuron, Fluometuron, Isoproturon, Isouron, Karbutilate, Linuron, Methabenzthiazuron, Metobenzuron, Metoxuron, Monolinuron, Neburon, Siduron und Tebuthiuron und

W) Metamitron.

X) Hydroxybenzonitrile, z.B. wie Bromoxynil und Ioxynil und deren Salze und Ester, wie Bromoxyniloctanoat und Ioxyniloctanoat.

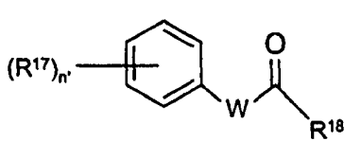
Die agrochemischen Wirkstoffe können auch Wachstumsregulatoren sein. Beispiele hierfür sind Ethephon, Tribufos, Cyclanilide und Thidiazuron.

Die Herbizide (Pflanzenwuchsregulatoren) der Gruppen A bis X sind beispielsweise aus den oben jeweils genannten Schriften und/oder aus "The Pesticide Manual", 12. Auflage (2000) bis 14. Auflage (2006), The British Crop Protection Council, "Agricultural Chemicals Book II - Herbicides -", by W.T. Thompson, Thompson Publications, Fresno CA, USA 1990 und "Farm Chemicals Handbook '90", Meister Publishing Company, Willoughby OH, USA,1990, bekannt.

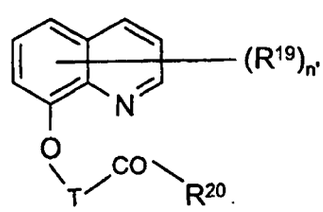
<u>Safener</u>

Beispiele für Safener sind unter anderem:

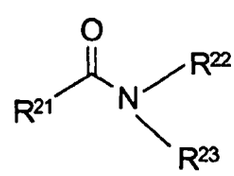
a) Verbindungen der Formeln (S-II) bis (S-IV),



(S-II)



(S-III)



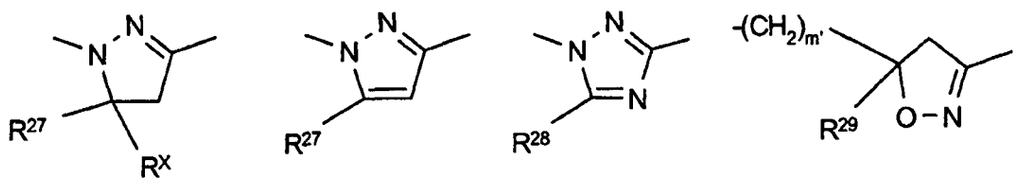
(S-IV)

wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutungen haben:

n' ist eine natürliche Zahl von 0 bis 5, vorzugsweise 0 bis 3;

T ist eine (C_1 oder C_2)-Alkandiylkette, die unsubstituiert oder mit einem oder zwei (C_1-C_4)Alkylresten oder mit [(C_1-C_3)-Alkoxy]-carbonyl substituiert ist;

W ist ein unsubstituierter oder substituierter divalenter heterocyclischer Rest aus der Gruppe der teilungesättigten oder aromatischen Fünfring-Heterocyclen mit 1 bis 3 Heteroringatomen des Typs N oder O, wobei mindestens ein N-Atom und höchstens ein O-Atom im Ring enthalten ist, vorzugsweise ein Rest aus der Gruppe (W1) bis (W4),



(W1) (W2) (W3) (W4)

m' ist 0 oder 1;

R^{17}, R^{19} sind gleich oder verschieden Halogen, (C_1-C_4)Alkyl, (C_1-C_4)Alkoxy, Nitro oder (C_1-C_4)Haloalkyl;

R^{18}, R^{20} sind gleich oder verschieden OR^{24}, SR^{24} oder $NR^{24}R^{25}$ oder ein gesättigter oder ungesättigter 3- bis 7-gliedriger Heterocyclus mit mindestens einem N-Atom und bis zu 3 Heteroatomen, vorzugsweise aus der Gruppe O und S, der über das N-Atom mit der Carbonylgruppe in (S-II) bzw. (S-III) verbunden ist und unsubstituiert oder durch Reste aus der Gruppe (C_1-C_4)Alkyl, (C_1-C_4)Alkoxy oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl substituiert ist, vorzugsweise ein Rest der Formel OR^{24}, NHR^{25} oder $N(CH_3)_2$, insbesondere der Formel OR^{24};

R^{24} ist Wasserstoff oder ein unsubstituierter oder substituierter aliphatischer Kohlenwasserstoffrest, vorzugsweise mit insgesamt 1 bis 18 C-Atomen;

R^{25} ist Wasserstoff, (C_1-C_6)Alkyl, (C_1-C_6)Alkoxy oder substituiertes oder unsubstituiertes Phenyl;

R^X ist H, (C_1-C_8)Alkyl, C_1-C_8(Haloalkyl), (C_1-C_4)Alkoxy(C_1-C_8)Alkyl, Cyano oder $COOR^{26}$, worin R^{26} Wasserstoff, (C_1-C_8)Alkyl, (C_1-C_8)Haloalkyl, (C_1-C_4)Alkoxy-

(C_1-C_4)alkyl, (C_1-C_6)Hydroxyalkyl, (C_3-C_{12})Cycloalkyl oder Tri-(C_1-C_4)-alkyl-silyl ist;

R^{27}, R^{28}, R^{29} sind gleich oder verschieden Wasserstoff, (C_1-C_8)Alkyl, (C_1-C_8)Haloalkyl, (C_3-C_{12})Cycloalkyl oder substituiertes oder unsubstituiertes Phenyl;

R^{21} ist (C_1-C_4)Alkyl, (C_1-C_4)Haloalkyl, (C_2-C_4)Alkenyl, (C_2-C_4)Haloalkenyl, (C_3-C_7)Cycloalkyl, vorzugsweise Dichlormethyl;

R^{22}, R^{23} ist gleich oder verschieden Wasserstoff, (C_1-C_4)Alkyl, (C_2-C_4)Alkenyl, (C_2-C_4)Alkinyl, (C_1-C_4)Haloalkyl, (C_2-C_4)Haloalkenyl, (C_1-C_4)Alkylcarbamoyl-(C_1-C_4)alkyl, (C_2-C_4)Alkenylcarbamoyl-(C_1-C_4)alkyl, (C_1-C_4)Alkoxy-(C_1-C_4)alkyl, Dioxolanyl-(C_1-C_4)alkyl, Thiazolyl, Furyl, Furylalkyl, Thienyl, Piperidyl, substituiertes oder unsubstituiertes Phenyl, oder R^{22} und R^{23} bilden zusammen einen substituierten oder unsubstituierten heterocyclischen Ring, vorzugsweise einen Oxazolidin-, Thiazolidin-, Piperidin-, Morpholin-, Hexahydropyrimidin- oder Benzoxazinring;

vorzugsweise Safener folgender Untergruppen von Verbindungen der Formeln (S-II) bis (S-IV):

- Verbindungen vom Typ der Dichlorphenylpyrazolin-3-carbonsäure (d.h. der Formel (S-II), worin W = (W1) und $(R^{17})_{n'}$ = 2,4-Cl_2), vorzugsweise Verbindungen wie 1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-(ethoxycarbonyl)-5-methyl-2-pyrazolin-3-carbonsäureethylester (II-1, Mefenpyr-diethyl), Mefenpyr-dimethyl und Mefenpyr (II-0), und verwandte Verbindungen, wie sie in der WO-A-91/07874 beschrieben sind;
- Derivate der Dichlorphenylpyrazolcarbonsäure (d.h. der Formel (S-II), worin W = (W2) und $(R^{17})_{n'}$ = 2,4-Cl_2 ist), vorzugsweise Verbindungen wie 1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-methyl-pyrazol-3-carbonsäureethylester (II-2), 1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-isopropyl-pyrazol-3-carbonsäureethylester (II-3), 1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-(1,1-dimethyl-ethyl)pyrazol-3-carbonsäureethylester (II-4), 1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-phenyl-pyrazol-3-carbonsäureethylester (II-5) und verwandte Verbindungen, wie sie in EP-A-0333131 und EP-A-0269806 beschrieben sind;

- Verbindungen vom Typ der Triazolcarbonsäuren (d.h. der Formel (S-II), worin W = (W3) und $(R^{17})_{n'}$ = 2,4-Cl_2 ist), vorzugsweise Verbindungen wie Fenchlorazol-ethyl, d.h. 1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-trichlormethyl-(1H)-1,2,4-triazol-3-carbonsäureethylester (II-6), und verwandte Verbindungen (siehe EP-A-0174562 und EP-A-0346620);
- Verbindungen vom Typ der 5-Benzyl- oder 5-Phenyl-2-isoxazolin-3-carbonsäure oder der 5,5-Diphenyl-2-isoxazolin-3-carbonsäure wie Isoxadifen (II-12), (worin W = (W4) ist), vorzugsweise Verbindungen wie 5-(2,4-Dichlorbenzyl)-2-isoxazolin-3-carbonsäureethylester (II-7) oder 5-Phenyl-2-isoxazolin-3-carbonsäureethylester (II-8) und verwandte Verbindungen, wie sie in WO-A- 91/08202 beschrieben sind, oder der 5,5-Diphenyl-2-isoxazolin-carbonsäureethylester (II-9, Isoxadifen-ethyl) oder -n-propylester (II-10) oder der 5-(4-Fluorphenyl)-5-phenyl-2-isoxazolin-3-carbonsäureethylester (II-11), wie sie in der WO-A-95/07897 beschrieben sind.
- Verbindungen vom Typ der 8-Chinolinoxyessigsäure, z.B. solche der Formel (S-III), worin $(R^{19})_{n'}$ = 5-Cl, R^{20} = OR^{24} und T = CH_2 ist, vorzugsweise die Verbindungen (5-Chlor-8-chinolinoxy)essigsäure-(1-methylhexyl)-ester (III-1, Cloquintocet-mexyl), (5-Chlor-8-chinolinoxy)essigsäure-(1,3-dimethyl-but-1-yl)-ester (III-2), (5-Chlor-8-chinolinoxy)essigsäure-4-allyl-oxy-butylester (III-3), (5-Chlor-8-chinolinoxy)essigsäure-1-allyloxy-prop-2-ylester (III-4), (5-Chlor-8-chinolinoxy)essigsäureethylester (III-5), (5-Chlor-8-chinolinoxy)essigsäuremethylester (III-6), (5-Chlor-8-chinolinoxy)essigsäureallylester (III-7), (5-Chlor-8-chinolinoxy)essigsäure-2-(2-propyliden-iminoxy)-1-ethylester (III-8), (5-Chlor-8-chinolinoxy)essigsäure-2-oxo-prop-1-ylester (III-9), (5-Chlor-8-chinolinoxy)essigsäure (III-10) und dessen Salze wie sie z.B. in der WO-A-02/34048 beschrieben sind, und verwandte Verbindungen, wie sie in EP-A-0860750, EP-A-0094349 und EP-A-0191736 oder EP-A-0492366 beschrieben sind.
- Verbindungen vom Typ der (5-Chlor-8-chinolinoxy)-malonsäure, d.h. der Formel (S-III), worin $(R^{19})_{n'}$ = 5-Cl, R^{20}= OR^{24}, T = -CH(COO-Alkyl)- ist, vorzugsweise die Verbindungen (5-Chlor-8-chinolinoxy)-malonsäure-diethylester (III-11), (5-Chlor-8-chinolinoxy)-malonsäurediallylester, (5-Chlor-8-chinolinoxy)-malonsäure-

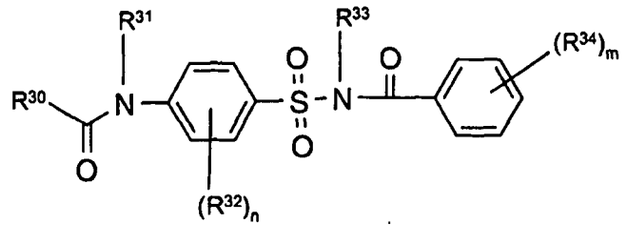
methyl-ethylester und verwandte Verbindungen, wie sie in EP-A-0582198 beschrieben sind.

- Verbindungen vom Typ der Dichloracetamide, d.h. der Formel (S-IV), vorzugsweise: N,N-Diallyl-2,2-dichloracetamid (Dichlormid (IV-1), aus US 4,137,070), 4-Dichloracetyl-3,4-dihydro-3-methyl-2H-1,4-benzoxazin (IV-2, Benoxacor, aus EP 0149974), N1,N2-Diallyl-N2-dichloracetylglycinamid (DKA-24 (IV-3), aus HU 2143821), 4-Dichloracetyl-1-oxa-4-aza-spiro[4,5]decan (AD-67), 2,2-Dichlor-N-(1,3-dioxolan-2-ylmethyl)-N-(2-propenyl)acetamid (PPG-1292), 3-Dichloracetyl-2,2,5-trimethyloxazolidin (R-29148, IV-4), 3-Dichloracetyl-2,2-dimethyl-5-phenyloxazolidin, 3-Dichloracetyl-2,2-dimethyl-5-(2-thienyl)oxazolidin, 3-Dichloracetyl-5-(2-furanyl)-2,2-dimethyloxazolidin (Furilazole (IV-5), MON 13900), 1-Dichloracetyl-hexahydro-3,3,8a-trimethylpyrrolo[1,2-a]pyrimidin-6(2H)-on (Dicyclonon, BAS 145138),

b) eine oder mehreren Verbindungen aus Gruppe:

1,8-Naphthalsäureanhydrid, Methyl-diphenylmethoxyacetat, 1-(2-Chlorbenzyl)-3-(1-methyl-1-phenylethyl)harnstoff (Cumyluron), O,O-Diethyl S-2-ethylthioethyl phosphordithioat (Disulfoton), 4-Chlorphenyl-methylcarbamat (Mephenate), O,O-Diethyl-O-phenylphosphorotioat (Dietholate), 4-Carboxy-3,4-dihydro-2H-1-benzopyran-4-essigsäure (CL-304415, CAS-Regno: 31541-57-8), Cyanomethoxyimino(phenyl)acetonitril (Cyometrinil), 1,3-Dioxolan-2-ylmethoxyimino(phenyl)acetonitril (Oxabetrinil), 4'-Chlor-2,2,2-trifluoracetophenon-O-1,3-dioxolan-2-ylmethyloxim (Fluxofenim), 4,6-Dichlor-2-phenylpyrimidin (Fenclorim), Benzyl-2-chlor-4-trifluormethyl-1,3-thiazol-5-carboxylat (Flurazole), 2-Dichlormethyl-2-methyl-1,3-dioxolan (MG-191), N-(4-Methylphenyl)-N'-(1-methyl-1-phenylethyl)harnstoff (Dymron), (2,4-Dichlorphenoxy)essigsäure (2,4-D), (4-Chlorphenoxy)essigsäure, (R,S)-2-(4-Chlor-o-tolyloxy)propionsäure (Mecoprop), 4-(2,4-Dichlorphenoxy)buttersäure (2,4-DB), (4-Chlor-o-tolyloxy)essigsäure (MCPA), 4-(4-Chlor-o-tolyloxy)buttersäure, 4-(4-Chlorphenoxy)buttersäure, 3,6-Dichlor-2-methoxybenzoesäure (Dicamba), 1-(Ethoxycarbonyl)ethyl 3,6-dichlor-2-methoxybenzoat (Lactidichlor) sowie deren Salze und Ester, vorzugsweise (C_1-C_8);

c) N-Acylsulfonamide der Formel (S-V) und ihre Salze,



(S-V)

worin

R^{30} Wasserstoff, einen Kohlenwasserstoffrest, einen Kohlenwasserstoffoxyrest, einen Kohlenwasserstoffthiorest oder einen Heterocyclylrest, der vorzugsweise über ein C-Atom gebunden ist, wobei jeder der letztgenannten 4 Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe Halogen, Cyano, Nitro, Amino, Hydroxy, Carboxy, Formyl, Carbonamid, Sulfonamid und Reste der Formel $-Z^a-R^a$ substituiert ist,
wobei jeder Kohlenwasserstoffteil vorzugsweise 1 bis 20 C-Atome aufweist und ein C-haltiger Rest R^{30} inklusive Substituenten vorzugsweise 1 bis 30 C-Atome aufweist;

R^{31} Wasserstoff oder (C_1-C_4)-Alkyl, vorzugsweise Wasserstoff, oder R^{30} und R^{31} zusammen mit der Gruppe der Formel -CO-N- den Rest eines 3- bis 8-gliedrigen gesättigten oder ungesättigten Rings;

R^{32} gleich oder verschieden Halogen, Cyano, Nitro, Amino, Hydroxy, Carboxy, Formyl, $CONH_2$, SO_2NH_2 oder einen Rest der Formel $-Z^b-R^b$;

R^{33} Wasserstoff oder (C_1-C_4)-Alkyl, vorzugsweise H;

R^{34} gleich oder verschieden Halogen, Cyano, Nitro, Amino, Hydroxy, Carboxy, CHO, $CONH_2$, SO_2NH_2 oder einen Rest der Formel $-Z^c-R^c$;

R^a einen Kohlenwasserstoffrest oder einen Heterocyclylrest, wobei jeder der beiden letztgenannten Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe Halogen, Cyano, Nitro, Amino, Hydroxy, Mono- und Di-[(C_1-C_4)-alkyl]-amino substituiert ist, oder einen Alkylrest, in dem mehrere, vorzugsweise 2 oder 3, nicht benachbarte CH_2-Gruppen jeweils durch ein Sauerstoffatom ersetzt sind;

R^b,R^c gleich oder verschieden einen Kohlenwasserstoffrest oder einen Heterocyclylrest, wobei jeder der beiden letztgenannten Reste unsubstituiert

oder durch einen oder mehrere gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe Halogen, Cyano, Nitro, Amino, Hydroxy, Phosphoryl, Halogen-(C_1-C_4)-alkoxy, Mono- und Di-[(C_1-C_4)-alkyl]-amino substituiert ist, oder einen Alkylrest, in dem mehrere, vorzugsweise 2 oder 3, nicht benachbarte CH_2-Gruppen jeweils durch ein Sauerstoffatom ersetzt sind;

Z^a eine divalente Gruppe der Formel -O-, -S-, -CO-, -CS-, -CO-O-, -CO-S-, -O-CO-, -S-CO-, -SO-, -SO_2-, -NR*-, -CO-NR*-, -NR*-CO-, -SO_2-NR*- oder -NR*-SO_2-, wobei die rechts angegebene Bindung der jeweiligen divalenten Gruppe die Bindung zum Rest R^a ist und wobei die R* in den letztgenannten 5 Resten unabhängig voneinander jeweils H, (C_1-C_4)-Alkyl oder Halo-(C_1-C_4)-alkyl bedeuten;

Z^b, Z^c unabhängig voneinander eine direkte Bindung oder eine divalente Gruppe der Formel -O-, -S-, -CO-, -CS-, -CO-O-, -CO-S-, -O-CO-, -S-CO-, -SO-, -SO_2-, -NR*-, -SO_2-NR*-, -NR*-SO_2-, -CO-NR*- oder -NR*-CO-, wobei die rechts angegebene Bindung der jeweiligen divalenten Gruppe die Bindung zum Rest R^b bzw. R^c ist und wobei die R* in den letztgenannten 5 Resten unabhängig voneinander jeweils H, (C_1-C_4)-Alkyl oder Halo-(C_1-C_4)-alkyl bedeuten;

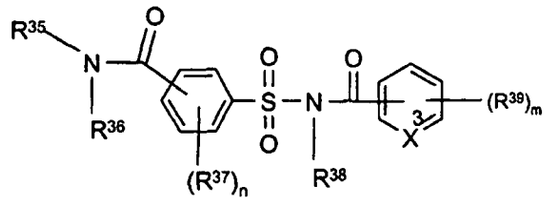
n eine ganze Zahl von 0 bis 4, vorzugsweise 0, 1 oder 2, insbesondere 0 oder 1, und

m eine ganze Zahl von 0 bis 5, vorzugsweise 0, 1, 2 oder 3, insbesondere 0, 1 oder 2; bedeuten;

vorzugsweise Safener von Verbindungen der Formel (S-V), worin

- R^{30} = H_3C-O-CH_2-, R^{31} = R^{33} = H, R^{34} = 2-OMe ist (V-1),
- R^{30} = H_3C-O-CH_2-, R^{31} = R^{33} = H, R^{34} = 2-OMe-5-Cl ist (V-2),
- R^{30} = Cyclopropyl, R^{31} = R^{33} = H, R^{34} = 2-OMe ist (V-3),
- R^{30} = Cyclopropyl, R^{31} = R^{33} = H, R^{34} = 2-OMe-5-Cl ist (V-4),
- R^{30} = Cyclopropyl, R^{31} = R^{33} = H, R^{34} = 2-Me ist (V-5),
- R^{30} = tert. Butyl, R^{31} = R^{33} = H, R^{34} = 2-OMe ist (V-6).

d) Acylsulfamoylbenzoesäureamide der allgemeinen Formel (S-VI), gegebenenfalls auch in Salzform,



(S-VI)

worin

X^3 CH oder N;

R^{35} Wasserstoff, Heterocyclyl oder einen Kohlenwasserstoffrest, wobei die beiden letztgenannten Reste gegebenenfalls durch einen oder mehrere, gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe Halogen, Cyano, Nitro, Amino, Hydroxy, Carboxy, CHO, $CONH_2$, SO_2NH_2 und Z^a-R^a substituiert sind;

R^{36} Wasserstoff, Hydroxy, (C_1-C_6)-Alkyl, (C_2-C_6)-Alkenyl, (C_2-C_6)-Alkinyl, (C_1-C_6)-Alkoxy, (C_2-C_6)-Alkenyloxy, wobei die fünf letztgenannten Reste gegebenenfalls durch einen oder mehrere, gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe Halogen, Hydroxy, (C_1-C_4)-Alkyl, (C_1-C_4)-Alkoxy und (C_1-C_4)-Alkylthio substituiert sind, oder

R^{35} und R^{36} zusammen mit dem sie tragenden Stickstoffatom einen 3- bis 8-gliedrigen gesättigten oder ungesättigten Ring;

R^{37} Halogen, Cyano, Nitro, Amino, Hydroxy, Carboxy, CHO, $CONH_2$, SO_2NH_2 oder Z^b-R^b;

R^{38} Wasserstoff, (C_1-C_4)-Alkyl, (C_2-C_4)-Alkenyl oder (C_2-C_4)-Alkinyl;

R^{39} Halogen, Cyano, Nitro, Amino, Hydroxy, Carboxy, Phosphoryl, CHO, $CONH_2$, SO_2NH_2 oder Z^c-R^c;

R^a einen (C_2-C_{20})-Alkylrest, dessen Kohlenstoffkette ein- oder mehrfach durch Sauerstoffatome unterbrochen ist, Heterocyclyl oder einen Kohlenwasserstoffrest, wobei die zwei letztgenannten Reste gegebenenfalls durch einen oder mehrere, gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe Halogen, Cyano, Nitro, Amino, Hydroxy, Mono- und Di-[(C_1-C_4)-alkyl]-amino substituiert sind;

R^b, R^c gleich oder verschieden einen (C_2-C_{20})-Alkylrest, dessen Kohlenstoffkette ein- oder mehrfach durch Sauerstoffatome unterbrochen ist, Heterocyclyl oder einen Kohlenwasserstoffrest, wobei die zwei letztgenannten Reste gegebenenfalls durch einen oder mehrere, gleiche oder verschiedene Reste

aus der Gruppe Halogen, Cyano, Nitro, Amino, Hydroxy, Phosphoryl, (C_1-C_4)-Haloalkoxy, Mono- und Di-[(C_1-C_4)-alkyl]-amino substituiert sind;

Z^a eine divalente Einheit aus der Gruppe O, S, CO, CS, C(O)O, C(O)S, SO, SO_2, NR^d, $C(O)NR^d$ oder SO_2NR^d;

Z^b, Z^c gleich oder verschieden eine direkte Bindung oder eine divalente Einheit aus der Gruppe O, S, CO, CS, C(O)O, C(O)S, SO, SO_2, NR^d, SO_2NR^d oder $C(O)NR^d$;

R^d Wasserstoff, (C_1-C_4)-Alkyl oder (C_1-C_4)-Haloalkyl;

n eine ganze Zahl von 0 bis 4, und

m für den Fall, dass X für CH steht, eine ganze Zahl von 0 bis 5, und für den Fall, dass X für N steht, eine ganze Zahl von 0 bis 4 bedeuten;

vorzugsweise Safener von Verbindungen der Formel (S-VI), in der

X^3 CH;

R^{35} Wasserstoff, (C_1-C_6)-Alkyl, (C_3-C_6)-Cycloalkyl, (C_2-C_6)-Alkenyl, (C_5-C_6)-Cycloalkenyl, Phenyl oder 3- bis 6-gliedriges Heterocyclyl mit bis zu drei Heteroatomen aus der Gruppe Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel, wobei die sechs letztgenannten Reste gegebenenfalls durch einen oder mehrere, gleiche oder verschiedene Substituenten aus der Gruppe Halogen, (C_1-C_6)-Alkoxy, (C_1-C_6)-Haloalkoxy, (C_1-C_2)-Alkylsulfinyl, (C_1-C_2)-Alkylsulfonyl, (C_3-C_6)-Cycloalkyl, (C_1-C_4)-Alkoxycarbonyl, (C_1-C_4)-Alkylcarbonyl und Phenyl und im Falle cyclischer Reste auch (C_1-C_4)-Alkyl und (C_1-C_4)-Haloalkyl substituiert sind;

R^{36} Wasserstoff, (C_1-C_6)-Alkyl, (C_2-C_6)-Alkenyl, (C_2-C_6)-Alkinyl, wobei die drei letztgenannten Reste gegebenenfalls durch einen oder mehrere, gleiche oder verschiedene Substituenten aus der Gruppe Halogen, Hydroxy, (C_1-C_4)-Alkyl, (C_1-C_4)-Alkoxy und (C_1-C_4)-Alkylthio substituiert sind;

R^{37} Halogen, (C_1-C_4)-Haloalkyl, (C_1-C_4)-Haloalkoxy, Nitro, (C_1-C_4)-Alkyl, (C_1-C_4)-Alkoxy, (C_1-C_4)-Alkylsulfonyl, (C_1-C_4)-Alkoxycarbonyl oder (C_1-C_4)-Alkylcarbonyl;

R^{38} Wasserstoff;

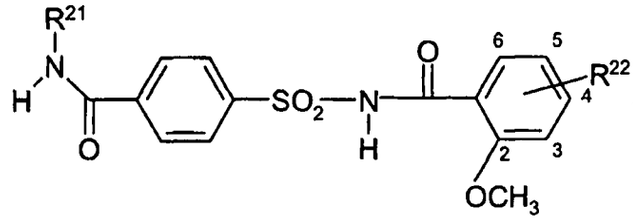
R^{39} Halogen, Nitro, (C_1-C_4)-Alkyl, (C_1-C_4)-Haloalkyl, (C_1-C_4)-Haloalkoxy, (C_3-C_6)-Cycloalkyl, Phenyl, (C_1-C_4)-Alkoxy, Cyano, (C_1-C_4)-Alkylthio, (C_1-C_4)-

Alkylsulfinyl, (C_1-C_4)-Alkylsulfonyl, (C_1-C_4)-Alkoxycarbonyl oder (C_1-C_4)-Alkylcarbonyl;

n 0, 1 oder 2 und

m 1 oder 2 bedeuten.

Insbesondere Verbindungen vom Typ der Acylsulfamoylbenzoesäureamide der nachfolgenden Formel (S-VII), die z.B. bekannt sind aus WO-A-99/16744,



(S-VII)

worin

R^{21} = Cyclo-Propyl und R^{22} = H ist (S3-1 = 4-Cyclopropylaminocarbonyl-N-(2-methoxybenzoyl)benzolsulfonamid; Cyprosulfamide);

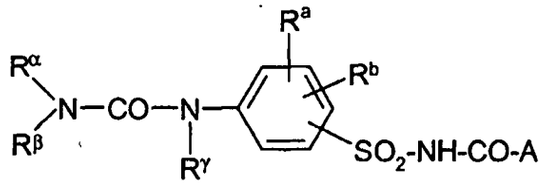
R^{21} = Cyclo-Propyl und R^{22} = 5-Cl ist (S3-2),

R^{21} = Ethyl und R^{22} = H ist (S3-3),

R^{21} = iso-Propyl und R^{22} = 5-Cl ist (S3-4) und

R^{21} = iso-Propyl und R^{22} = H ist (S3-5 = 4-iso-propylaminocarbonyl-N-(2-methoxybenzoyl)benzolsulfonamid);

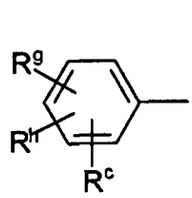
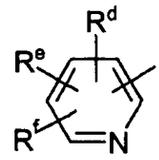
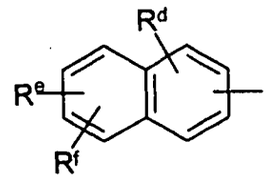
e) Verbindungen vom Typ der N-Acylsulfamoylphenylharnstoffe der Formel (S-VIII), die z.B. bekannt sind aus der EP-A-365484,

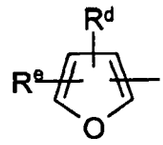
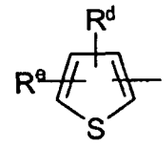


(S-VIII)

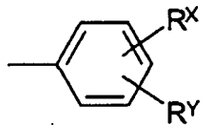
worin

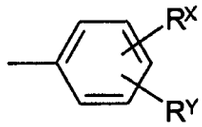
A für einen Rest aus der Gruppe


,

,

,


oder

,

R^{α} und R^{β} unabhängig voneinander für Wasserstoff, C_1-C_8-Alkyl, C_3-C_8-Cycloalkyl, C_3-C_6-Alkenyl, C_3-C_6-Alkinyl,


oder durch C_1-C_4-Alkoxy oder


substituiertes C_1-C_4-Alkoxy, oder

R^{α} und R^{β} gemeinsam für eine C_4-C_6-Alkylenbrücke oder eine durch Sauerstoff, Schwefel, SO, SO_2, NH oder -N(C_1-C_4-Alkyl)- unterbrochene C_4-C_6-Alkylenbrücke,

R^{γ} für Wasserstoff oder C_1-C_4-Alkyl,

R^a und R^b unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, Cyan, Nitro, Trifluormethyl, C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Alkoxy, C_1-C_4-Alkylthio, C_1-C_4-Alkylsulfinyl, C_1-C_4-Alkylsulfonyl, -$COOR^j$, -$CONR^kR^m$, -COR^n, -$SO_2NR^kR^m$ oder -OSO_2-C_1-C_4-Alkyl, oder R^a und R^b gemeinsam für eine C_3-C_4-Alkylenbrücke, die durch Halogen oder C_1-C_4-Alkyl substituiert sein kann, oder eine C_3-C_4-Alkenylenbrücke, die durch Halogen oder C_1-C_4-Alkyl substituiert sein kann, oder eine C_4-Alkadienylenbrücke, die durch Halogen oder C_1-C_4-Alkyl substituiert sein kann, und

R^g und R^h unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, C_1-C_4-Alkyl, Trifluormethyl, Methoxy, Methylthio oder -$COOR^j$ stehen, wobei

R^c Wasserstoff, Halogen, C_1-C_4-Alkyl oder Methoxy,

R^d Wasserstoff, Halogen, Nitro, C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Alkoxy, C_1-C_4-Alkylthio, C_1-C_4-Alkylsulfinyl, C_1-C_4-Alkylsulfonyl, -$COOR^j$ oder -$CONR^kR^m$,

R^e Wasserstoff, Halogen, C_1-C_4-Alkyl, -$COOR^j$, Trifluormethyl oder Methoxy, oder R^d und R^e gemeinsam für eine C_3-C_4-Alkylenbrücke,

R^f Wasserstoff, Halogen oder C_1-C_4-Alkyl,

R^X und R^Y unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Alkoxy, C_1-C_4-Alkylthio, -$COOR^4$, Trifluormethyl, Nitro oder Cyan,

R^j, R^k und R^m unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1-C_4-Alkyl,

R^k und R^m gemeinsam eine C_4-C_6-Alkylenbrücke oder eine durch Sauerstoff, NH oder -N(C_1-C_4-Alkyl)- unterbrochene C_4-C_6-Alkylenbrücke, und

R^n C_1-C_4-Alkyl, Phenyl oder durch Halogen, C_1-C_4-Alkyl, Methoxy, Nitro oder Trifluormethyl substituiertes Phenyl bedeuten;

vorzugsweise Safener der Formel (S-VIII) sind

1-[4-(N-2-Methoxybenzoylsulfamoyl)phenyl]-3-methylharnstoff,

1-[4-(N-2-Methoxybenzoylsulfamoyl)phenyl]-3,3-dimethylharnstoff,

1-[4-(N-4,5-Dimethylbenzoylsulfamoyl)phenyl]-3-methylharnstoff,

1-[4-(N-Naphthoylsulfamoyl)phenyl]-3,3-dimethylharnstoff,

einschließlich der Stereoisomeren und der in der Landwirtschaft gebräuchlichen Salze.

Sofern es im Einzelnen nicht anders definiert wird, gelten für die Reste in den Formeln zu (S-II) bis (S-VIII) im Allgemeinen die folgenden Definitionen.
Die Reste Alkyl, Alkoxy, Haloalkyl, Haloalkoxy, Alkylamino und Alkylthio sowie die entsprechenden ungesättigten und/oder substituierten Reste können im Kohlenstoffgerüst jeweils geradkettig oder verzweigt sein.
Alkylreste, auch in den zusammengesetzten Bedeutungen wie Alkoxy, Haloalkyl usw. haben vorzugsweise 1 bis 4 C-Atome und, bedeuten z.B. Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, t- oder 2-Butyl. Alkenyl- und Alkinylreste haben die Bedeutung der den Alkylresten entsprechenden möglichen ungesättigten Reste; Alkenyl bedeutet z.B. Allyl, 1-Methylprop-2-en-1-yl, 2-Methyl-prop-2-en-1-yl, But-2-en-1-yl, But-3-en-1-yl, 1-Methyl-but-3-en-1-yl und 1-Methyl-but-2-en-1-yl. Alkinyl bedeutet z.B. Propargyl, But-2-in-1-yl, But-3-in-1-yl, 1-Methyl-but-3-in-1-yl. "(C_1-C_4)-Alkyl" ist die

Kurzschreibweise für Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen; entsprechendes gilt für andere allgemeine Restedefinitionen mit in Klammern angegebenen Bereichen für die mögliche Anzahl von C-Atomen.

Cycloalkyl bedeutet bevorzugt einen cyclischen Alkylrest mit 3 bis 8, vorzugsweise 3 bis 7, besonders bevorzugt 3 bis 6 C-Atomen, beispielsweise Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl und Cyclohexyl. Cycloalkenyl und Cycloalkinyl bezeichnen entsprechende ungesättigte Verbindungen.

Halogen bedeutet Fluor, Chlor, Brom oder Iod. Haloalkyl, Haloalkenyl und Haloalkinyl bedeuten durch Halogen, vorzugsweise durch Fluor, Chlor und/oder Brom, insbesondere durch Fluor oder Chlor, teilweise oder vollständig substituiertes Alkyl, Alkenyl oder Alkinyl, z.B. CF_3, CHF_2, CH_2F, CF_2CF_3, CH_2CHFCl, CCl_3, $CHCl_2$, CH_2CH_2Cl. Haloalkoxy ist z.B. OCF_3, $OCHF_2$, OCH_2F, OCF_2CF_3, OCH_2CF_3 und OCH_2CH_2Cl. Entsprechendes gilt für sonstige Halogen substituierte Reste.

Ein Kohlenwasserstoffrest kann ein aromatischer oder ein aliphatischer Kohlenwasserstoffrest sein, wobei ein aliphatischer Kohlenwasserstoffrest im allgemeinen ein geradkettiger oder verzweigter gesättigter oder ungesättigter Kohlenwasserstoffrest ist, vorzugsweise mit 1 bis 18, besonders bevorzugt 1 bis 12 C-Atomen, z.B. Alkyl, Alkenyl oder Alkinyl.

Vorzugsweise bedeutet aliphatischer Kohlenwasserstoffrest Alkyl, Alkenyl oder Alkinyl mit bis zu 12 C-Atomen; entsprechendes gilt für einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest in einem Kohlenwasserstoffoxyrest.

Aryl ist im allgemeinen ein mono-, bi- oder polycyclisches aromatisches System mit vorzugsweise 6-20 C-Atomen, bevorzugt 6 bis 14 C-Atomen, besonders bevorzugt 6 bis 10 C-Atomen, z.B. Phenyl, Naphthyl, Tetrahydronaphthyl, Indenyl, Indanyl, Pentalenyl und Fluorenyl, besonders bevorzugt Phenyl.

Heterocyclischer Ring, heterocyclischer Rest oder Heterocyclyl bedeutet ein mono-, bi- oder polycyclisches Ringsystem, das gesättigt, ungesättigt und/oder aromatisch ist und eine oder mehrere, vorzugsweise 1 bis 4, Heteroatome, vorzugsweise aus der Gruppe N, S und O, enthält.

Bevorzugt sind gesättigte Heterocyclen mit 3 bis 7 Ringatomen und einem oder zwei Heteroatomen aus der Gruppe N, O und S, wobei die Chalcogene nicht benachbart sind. Besonders bevorzugt sind monocyclische Ringe mit 3 bis 7 Ringatomen und

einem Heteroatom aus der Gruppe N, O und S, sowie Morpholin, Dioxolan, Piperazin, Imidazolin und Oxazolidin. Ganz besonders bevorzugte gesättigte Heterocyclen sind Oxiran, Pyrrolidon, Morpholin und Tetrahydrofuran.
Bevorzugt sind auch teilweise ungesättigte Heterocyclen mit 5 bis 7 Ringatomen und einem oder zwei Heteroatomen aus der Gruppe N, O und S. Besonders bevorzugt sind teilweise ungesättigte Heterocyclen mit 5 bis 6 Ringatomen und einem Heteroatom aus der Gruppe N, O und S. Ganz besonders bevorzugte teilweise ungesättigte Heterocyclen sind Pyrazolin, Imidazolin und Isoxazolin.
Ebenso bevorzugt ist Heteroaryl, z.B. mono- oder bicyclische aromatische Heterocyclen mit 5 bis 6 Ringatomen, die ein bis vier Heteroatome aus der Gruppe N, O, S enthalten, wobei die Chalcogene nicht benachbart sind. Besonders bevorzugt sind monocyclische aromatische Heterocyclen mit 5 bis 6 Ringatomen, die ein Heteroatom aus der Gruppe, N, O und S enthalten, sowie Pyrimidin, Pyrazin, Pyridazin, Oxazol, Thiazol, Thiadiazol, Oxadiazol, Pyrazol, Triazol und Isoxazol. Ganz besonders bevorzugt sind Pyrazol, Thiazol, Triazol und Furan.
Substituierte Reste, wie substituierte Kohlenwasserstoffreste, z.B. substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Aryl wie Phenyl und Arylalkyl wie Benzyl, oder substituiertes Heterocyclyl, bedeuten einen vom unsubstituierten Grundkörper abgeleiteten substituierten Rest, wobei die Substituenten vorzugsweise einen oder mehrere, vorzugsweise 1, 2 oder 3, im Falle von Cl und F auch bis zur maximal möglichen Anzahl, Substituenten aus der Gruppe Halogen, Alkoxy, Haloalkoxy, Alkylthio, Hydroxy, Amino, Nitro, Carboxy, Cyano, Azido, Alkoxycarbonyl, Alkylcarbonyl, Formyl, Carbamoyl, Mono- und Dialkylaminocarbonyl, substituiertes Amino wie Acylamino, Mono- und Dialkylamino und Alkylsulfinyl, Haloalkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Haloalkylsulfonyl und, im Falle cyclischer Reste, auch Alkyl und Haloalkyl sowie den genannten gesättigten kohlenwasserstoffhaltigen Substituenten entsprechende ungesättigte aliphatische Substituenten, vorzugsweise Alkenyl, Alkinyl, Alkenyloxy, Alkinyloxy, bedeuten. Bei Resten mit C-Atomen sind solche mit 1 bis 4 C-Atomen, insbesondere 1 oder 2 C-Atomen, bevorzugt. Bevorzugt sind in der Regel Substituenten aus der Gruppe Halogen, z.B. Fluor oder Chlor, (C_1-C_4)Alkyl, vorzugsweise Methyl oder Ethyl, (C_1-C_4)Haloalkyl, vorzugsweise Trifluormethyl, (C_1-C_4)Alkoxy, vorzugsweise Methoxy oder Ethoxy, (C_1-C_4)Haloalkoxy, Nitro und

Cyano. Besonders bevorzugt sind dabei die Substituenten Methyl, Methoxy und Chlor.

Mono- oder disubstituiertes Amino bedeutet einen chemisch stabilen Rest aus der Gruppe der substituierten Aminoreste, welche beispielsweise durch einen oder zwei gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe Alkyl, Alkoxy, Acyl und Aryl N-substituiert sind; vorzugsweise Monoalkylamino, Dialkylamino, Acylamino, Arylamino, N-Alkyl-N-Arylamino sowie N-Heterocyclen. Dabei sind Alkylreste mit 1 bis 4 C-Atomen bevorzugt. Aryl ist dabei vorzugsweise Phenyl. Substituiertes Aryl ist dabei vorzugsweise substituiertes Phenyl. Für Acyl gilt dabei die weiter unten genannte Definition, vorzugsweise (C_1-C_4)Alkanoyl. Entsprechendes gilt für substituiertes Hydroxylamino oder Hydrazino.

Gegebenenfalls substituiertes Phenyl ist vorzugsweise Phenyl, das unsubstituiert oder ein- oder mehrfach, vorzugsweise bis zu dreifach, bei Halogen wie Cl und F auch bis zu fünffach, durch gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe Halogen, (C_1-C_4)Alkyl, (C_1-C_4)Alkoxy, (C_1-C_4)Haloalkyl, (C_1-C_4)Haloalkoxy und Nitro substituiert ist, z.B. o-, m- und p-Tolyl, Dimethylphenyle, 2-, 3- und 4-Chlorphenyl, 2-, 3- und 4-Trifluor- und -Trichlorphenyl, 2,4-, 3,5-, 2,5- und 2,3-Dichlorphenyl, o-, m- und p-Methoxyphenyl.

Ein Acylrest bedeutet den Rest einer organischen Säure mit vorzugsweise bis zu 6 C-Atomen, z.B. den Rest einer Carbonsäure und Reste davon abgeleiteter Säuren wie der Thiocarbonsäure, gegebenenfalls N-substituierter Iminocarbonsäuren, oder der Rest von Kohlensäuremonoestern, gegebenenfalls N-substituierter Carbaminsäuren, Sulfonsäuren, Sulfinsäuren, Phosphonsäuren, Phosphinsäuren. Acyl bedeutet beispielsweise Formyl, Alkylcarbonyl, wie (C_1-C_4-Alkyl)-carbonyl, Phenylcarbonyl, wobei der Phenylring substituiert sein kann, z.B. wie oben für Phenyl angegeben, oder Alkyloxycarbonyl, Phenyloxycarbonyl, Benzyloxycarbonyl, Alkylsulfonyl, Alkylsulfinyl oder N-Alkyl-1-iminoalkyl.

Von den Formeln (S-II) bis (S-VIII) umfasst sind auch alle Stereoisomeren, welche die gleiche topologische Verknüpfung der Atome aufweisen, und deren Gemische. Solche Verbindungen enthalten ein oder mehrere asymmetrische C-Atome oder auch Doppelbindungen, die in den allgemeinen Formeln nicht gesondert angegeben sind. Die durch ihre spezifische Raumform definierten möglichen Stereoisomeren,

wie Enantiomere, Diastereomere, Z- und E-Isomere, können nach üblichen Methoden aus Gemischen der Stereoisomeren erhalten oder auch durch stereoselektive Reaktionen in Kombination mit dem Einsatz von stereochemisch reinen Ausgangsstoffen hergestellt werden.

Die Verbindungen der Formel (S-II) sind z.B. aus EP-A-0333131 (ZA-89/1960), EP-A-0269806 (US 4,891,057), EP-A-0346620 (AU-A-89/34951), EP-A-0174562, EP-A-0346620 (WO-A-91/08202), WO-A-91/07874 oder WO-A-95/07897 (ZA 94/7120) und der dort zitierten Literatur bekannt oder können nach oder analog den dort beschriebenen Verfahren hergestellt werden. Die Verbindungen der Formel (S-III) sind aus EP-A-0086750, EP-A-094349 (US 4,902,340), EP-A-0191736 (US 4,881,966) und EP-A-0492366 und dort zitierter Literatur bekannt oder können nach oder analog den dort beschriebenen Verfahren hergestellt werden. Einige Verbindungen sind ferner in EP-A-0582198 und WO-A-02/34048 beschrieben. Die Verbindungen der Formel (S-IV) sind aus zahlreichen Patentanmeldungen bekannt, beispielsweise US 4,021,224 und US 4,021,229. Verbindungen der Untergruppe b) sind weiterhin aus CN-A-87/102789, EP-A-365484 sowie aus "The Pesticide Manual", 11. bis 13. Auflage, British Crop Protection Council and the Royal Society of Chemistry (1997), bekannt. Die Verbindungen der Untergruppe c) sind in der WO-A-97/45016, die der Untergruppe d) in der WO-A-99/16744 (insbesondere in EP-A-365484) beschrieben. Die zitierten Schriften enthalten ausführliche Angaben zu Herstellungsverfahren und Ausgangsmaterialien und nennen bevorzugte Verbindungen. Auf diese Schriften wird ausdrücklich Bezug genommen, sie gelten durch Zitat als Bestandteil dieser Beschreibung.

Die Safener der vorstehenden Gruppen a) bis e) reduzieren oder unterbinden phytotoxische Effekte, die beim Einsatz der herbiziden Mittel gemäß der Erfindung in Nutzpflanzenkulturen auftreten können, ohne die Wirksamkeit der Herbizide gegen Schadpflanzen zu beeinträchtigen. Hierdurch kann das Einsatzgebiet der Herbizide erheblich erweitert werden und insbesondere ist durch die Verwendung von Safenern der Einsatz von Herbiziden, die bislang nur beschränkt oder mit nicht ausreichendem Erfolg eingesetzt werden konnten, d.h. von Kombinationen, die ohne

Safener in niedrigen Dosierungen mit wenig Breitenwirkung zu nicht ausreichender Kontrolle der Schadpflanzen führten.

Besonders bevorzugt kommen sind als Safener in den erfindungsgemäßen Formulierungen unter anderem: 4-Dichloracetyl-1-oxa-4-aza-spiro[4.5]-decan (AD-67), 1-Dichloracetyl-hexahydro-3,3,8a-trimethylpyrrolo[1,2-a]-pyrimidin-6(2H)-on (Dicyclonon, BAS-145138), 4-Dichloracetyl-3,4-dihydro-3-methyl-2H-1,4-benzoxazin (Benoxacor), Cloquintocet, 5-Chlor-chinolin-8-oxy-essigsäure-(1-methyl-hexylester) (Cloquintocet-mexyl), α-(Cyanomethoxyimino)-phenylacetonitril (Cyometrinil), 2,2-Dichlor-N-(2-oxo-2-(2-propenylamino)-ethyl)-N-(2-propenyl)-acetamid (DKA-24), 2,2-Dichlor-N,N-di-2-propenyl-acetamid (Dichlormid), N-(4-Methyl-phenyl)-N'-(1-methyl-1-phenyl-ethyl)-harnstoff (Dymron), 4,6-Dichlor-2-phenyl-pyrimidin (Fenclorim), 1-(2,4-Dichlor-phenyl)-5-trichlormethyl-1H-1,2,4-triazol-3-carbonsäure-ethylester (Fenchlorazol-ethyl), 2-Chlor-4-trifluormethyl-thiazol-5-carbonsäure-phenylmethylester (Flurazole), 4-Chlor-N-(1,3-dioxolan-2-yl-methoxy)-α-trifluor-acetophenonoxim (Fluxofenim), 3-Dichloracetyl-5-(2-furanyl)-2,2-dimethyl-oxazolidin (Furilazole, MON-13900), Ethyl-4,5-dihydro-5,5-diphenyl-3-isoxazolcarboxylat (Isoxadifen-ethyl), Diethyl-1-(2,4-dichlorphenyl)-4,5-dihydro-5-methyl-1H-pyrazol-3,5-dicarboxylat (Mefenpyr-diethyl), 2-Dichlormethyl-2-methyl-1,3-dioxolan (MG-191), 1,8-Naphthalsäureanhydrid, α-(1,3-Dioxolan-2-yl-methoximino)-phenylacetonitril (Oxabetrinil), 2,2-Dichlor-N-(1,3-dioxolan-2-yl-methyl)-N-(2-propenyl)-acetamid (PPG-1292), 3-Dichloracetyl-2,2-dimethyl-oxazolidin (R-28725), 3-Dichloracetyl-2,2,5-trimethyl-oxazolidin (R-29148), 1-(2-Chlor-phenyl)-5-phenyl-1H-pyrazol-3-carbonsäure-methylester, 4-Cyclopropylaminocarbonyl-N-(2-methoxybenzoyl)benzolsulfonamid (Cyprosulfamide), 4-iso-propylaminocarbonyl-N-(2-methoxybenzoyl)benzolsulfonamid und N-(2-Methoxy-benzoyl)-4-[(methylamino-carbonyl)-amino]-benzolsulfonamid.

Ganz besonders bevorzugt sind die Safenern Mefenpyr-diethyl, Cloquintocet-mexyl, Isoxadifen-ethyl, 4-Cyclopropylaminocarbonyl-N-(2-methoxybenzoyl)benzolsulfonamid (Cyprosulfamide), 4-iso-propylaminocarbonyl-N-(2-methoxybenzoyl)benzolsulfonamid oder Fenchlorazol-ethyl; insbesondere ganz

besonders bevorzugt sind Mefenpyr-diethyl, Cloquintocet-mexyl oder Isoxadifen-ethyl.

Besondere Ausführungsformen der Erfindung sind das Verfahren zur Förderung der Penetration und dessen Verwendung, wobei TBEP in den erfindungsgemäßen Mengen (B) mit Mischungen von Herbiziden und Safener (A), entweder gleichzeitig oder sequentiell appliziert wird.

Bevorzugte Herbizid-Safener-Mischungen sind Kombinationen der folgenden Verbindungen miteinander:

a) Verbindungen, die als ACCase-Inhibitoren wirksam sind, wie Alloxydim, Butroxydim, Clethodim, Clodinafop-propargyl, Cycloxydim, Cyhalofop-butyl, Diclofop-methyl, Fenoxaprop, Fenoxaprop-ethyl, Fenoxaprop-P, Fenoxaprop-P-ethyl, Fluazifop, Fluazifop-P-butyl, Fluazifop-butyl, Haloxyfop, Haloxyfop-P, Haloxyfop-etotyl, Haloxyfop-P-methyl, Metamifop, Profoxydim, Propaquizafop, Quizalofop-P-tefuryl, Quizalofop-P-ethyl, Sethoxydim, Tepraloxydim, Tralkoxydim und Isoxapyrifop,

b) Verbindungen, die als *p*-Hydroxyphenyl pyruvate dioxygenase (HPPD)-Inhibitoren wirksam sind, wie Benzobicyclon, Benzofenap, Isoxaflutole und dessen Diketonitrile, Mesotrione, Pyrazolynate, Pyrazoxyfen, Sulcotrione und Isoxachlortole,

c) Verbindungen verschiedener Wirkstoffgruppen, wie Atrazin, Acetochlor, Aclonifen, Alachlor, Amidochlor, Amidosulfuron, Azimsulfuron, Bentazon, Bensulfuron(-methyl), Bromoxynil(-octanoat/-heptanoat), Butachlor, Bispyribac, Chlorsulfuron, Chlorimuron, Clomazone, Clopyralid, Cinosulfuron, Cyclosulfamuron, 2,4-D-Ester, 2,4-DB-Ester, 2,4-DP-Ester, CMPP-Ester, MCPA-Ester, MCPB, EPTC, Desmedipham, Diflufenican, Dicamba, Ethoxysulfuron, Ethofumesat, Flazasulfuron, Florasulam, Flucarbazone, Flumetsulam, Flufenacet, Fluoroglykofen, Fluroxypyr, Flupyrsulfuron, Foramsulfuron, Flumioxazin, Flumiclorac, Fomesafen, Glufosinate, Glyphosate, Imazapyr, Imazosulfuron, Iodosulfuron, Iodosulfuron-methyl, Ioxynil(-octanoat),

Lactofen, Halosulfuron, Imazamox, Imazapic, Imazapyr, Imazethapyr, Imazaquin, Metosulam, Mesosulfuron(-methyl), (S-)Metolachlor, Metsulfuron-methyl, Metamitron, Nicosulfuron, Oxyfluorfen, Pendimethalin, Phenmedipham, Picloram, Pinoxaden, Primisulfuron-methyl, Prosulfuron, Propanil, Propoxycarbazone, Pyrazosulfuron(-methyl), Rimsulfuron, Sulfentrazone, Sulfosulfuron, Sulfometuron, Terbuthylazin, Thifensulfuron, Triasulfuron, Tribenuron, Triclopyr, Triflusulfuron-methyl, Trifluralin, Tritosulfuron, Topramezone, Oxazinon, Oxadiargyl, Metribuzin, und deren Salze, z.B. die Natriumsalze.

d) Verbindungen, die als Safener wirksam sind, wie AD 67 (4-(dichloroacetyl)-1-oxa-4-azaspiro[4.5]decane), Benoxacor, CL 304,415 (4-carboxymethylchroman-4-carboxylic acid), Cloquintocet, Cloquintocet-mexyl, Cyprosulfamide, Dichlormid, Dicyclonon, DKA-24 (N1,N2-diallyl-N2-dichloroacetylglycinamide), Fenchlorazole, Fenchlorazole-ethyl, Fenclorim, Flurazole, Fluxofenim, Furilazole, Isoxadifen-ethyl, Mefenpyr-diethyl, MG 191 (2-dichloromethyl-2-methyl-1,3-dioxolane), Naphthalsäureanhydrid (naphthalene-1,8-dicarboxylic anhydride), Oxabetrinil and TI-35 (1-dichloroacetylazepane).

In einer weiteren Ausführungsform können z.B. verschiedene Herbizide miteinander kombiniert werden, z.B. Fenoxaprop-p-ethyl + Ioxynil-octanoat, Diclofop-methyl + Bromoxynil-octanoat, CMPP + Bromoxynil-octanoat, MCPA + Ioxynil-octanoat, Bromoxynil-octanoat + Bromoxynil-heptanoat, Bromoxynil-octanoat + Bromoxynil-heptanoat + MCPA, Bromoxynil-octanoat + Bromoxynil-heptanoat+ 2,4-D, Phenmedipham + Desmedipham, Phenmedipham + Desmedipham + Ethofumesate, Metamitron + Ethofumesate, Phenmedipham + Ethofumesate + Metamitron, Fenoxaprop-p-ethyl + Iodosulfuron-methyl-natrium, Fenoxaprop-p-ethyl + Diclofop-methyl, Fenoxaprop-p-ethyl + Iodosulfuron-methyl-natrium + Diclofop-methyl.

Als besonders bevorzugt sind die Kombinationen aus: Foramsulfuron + Iodosulfuron-methyl-sodium + Isoxadifen-ethyl, Iodosulfuron-methyl-sodium + Isoxadifen-ethyl, Foramsulfuron + Isoxadifen-ethyl, Fenoxaprop-P-ethyl + Ethoxysulfuron + Isoxadifen-ethyl, Ethoxysulfuron + Isoxadifen-ethyl, Fenoxaprop-P-ethyl +

Isoxadifen-ethyl, Iodosulfuron-methyl-sodium + Mesosulfuron-methyl + Mefenpyr-diethyl, Mesosulfuron-methyl + Mefenpyr-diethyl, Iodosulfuron-methyl-sodium + Mefenpyr-diethyl, Fenoxaprop-P-ethyl + Mefenpyr-diethyl, Fenoxaprop-P-ethyl + Diclofop-methyl + Mefenpyr-diethyl, Diclofop-methyl + Mefenpyr-diethyl, Diclofop-methyl + Sethoxydim + Mefenpyr-diethyl, Sethoxydim + Mefenpyr-diethyl, Fenoxaprop-P-ethyl + Isoproturon + Mefenpyr-diethyl, Isoproturon + Mefenpyr-diethyl, Clodinafop-propargyl + Cloquintocet-mexyl, Fenoxaprop-ethyl + Fenchlorazole-ethyl, Fenoxaprop-P-ethyl + Fenchlorazole-ethyl, Flucarbazone + Cyprosulfamide, Foramsulfuron + Cyprosulfamide, Iodosulfuron(-methyl) + Cyprosulfamide, Metosulam + Cyprosulfamide, Metsulfuron(-methyl) + Cyprosulfamide, Nicosulfuron + Cyprosulfamide, Primisulfuron(.methyl) + Cyprosulfamide, Prosulfuron + Cyprosulfamide, Thifensulfuron + Cyprosulfamide, Tribenuron + Cyprosulfamide, Cloransulam-methyl + Cyprosulfamide, Chlorimuron + Cyprosulfamide, Ethoxysulfuron + Cyprosulfamide, Flazasulfuron + Cyprosulfamide, Florasulam + Cyprosulfamide, Flumetsulam + Cyprosulfamide, Halosulfuron + Cyprosulfamide, Imazamox + Cyprosulfamide, Imazapic + Cyprosulfamide, Imazapyr + Cyprosulfamide, Imazethapyr + Cyprosulfamide, Mesosulfuron + Cyprosulfamide, Propoxycarbazone + Cyprosulfamide, Sulfosulfuron + Cyprosulfamide, Amidosulfuron + Cyprosulfamide, Chlorsulfuron + Cyprosulfamide, Imazaquin + Cyprosulfamide, Triasulfuron + Cyprosulfamide, Sulfometuron + Cyprosulfamide, Cyclosulfamuron + Cyprosulfamide, Flupyrsulfuron + Cyprosulfamide, Pyrazosulfuron + Cyprosulfamide, Azimsulfuron + Cyprosulfamide, Bensulfuron + Cyprosulfamide, Bispyribac + Cyprosulfamide, Rimsulfuron + Cyprosulfamide, Tritosulfuron + Cyprosulfamide, Sulcotrione + Cyprosulfamide, Clomazone + Cyprosulfamide, Mesotrione + Cyprosulfamide, Topramezone + Cyprosulfamide, Metribuzin + Cyprosulfamide, Bentazon + Cyprosulfamide, Bromoxynil + Cyprosulfamide, Propanil + Cyprosulfamide, Atrazin + Cyprosulfamide, Terbuthylazin + Cyprosulfamide, EPTC + Cyprosulfamide, Tepraloxydim + Cyprosulfamide, Clethodim + Cyprosulfamide, Alloyxdim + Cyprosulfamide, Sethoxydim + Cyprosulfamide, Tralkoxydim + Cyprosulfamide, Clodinafop-propargyl + Cyprosulfamide, Cyhalofop-butyl + Cyprosulfamide, Diclofop-methyl + Cyprosulfamide, Fenoxaprop-P-ethyl + Cyprosulfamide, Fluazifop-P-butyl +

Cyprosulfamide, Haloxyfop-methyl + Cyprosulfamide, Haloxyfop-etotyl + Cyprosulfamide, Haloxyfop-R-methyl + Cyprosulfamide, Haloxyfop-ethoxyethyl + Cyprosulfamide, Propaquizafop + Cyprosulfamide, Quizalofop-P-tefuryl + Cyprosulfamide, Quizalofop-P-ethyl + Cyprosulfamide, Acetochlor + Cyprosulfamide, S-Metolachlor + Cyprosulfamide, Flumioxazin + Cyprosulfamide, Flumiclorac + Cyprosulfamide, Fomesafen + Cyprosulfamide, Sulfentrazone + Cyprosulfamide, Dicamba + Cyprosulfamide, MCPA + Cyprosulfamide, MCPB + Cyprosulfamide, 2,4-D + Cyprosulfamide, Clopyralid + Cyprosulfamide, Fluroxypyr + Cyprosulfamide, Picloram + Cyprosulfamide, Triclopyr + Cyprosulfamide, Glufosinate + Cyprosulfamide, Glyphosate + Cyprosulfamide und Pendimethalin + Cyprosulfamide.

Das Gewichtsverhältnis Safener : Herbizid kann innerhalb weiter Grenzen variieren und liegt vorzugsweise im Bereich von 1 : 100 bis 100 : 1, insbesondere von 1 : 100 bis 50 : 1, ganz besonders bevorzugt 1 : 10 bis 10 : 1. Die jeweils optimalen Mengen an Herbizid(en) und Safener(n) sind üblicherweise vom Typ des Herbizids und/oder vom verwendeten Safener sowie von der Art des zu behandelnden Pflanzenbestandes abhängig.

Ganz besonders bevorzugt in den erfindungsgemäßen Pflanzenschutzmittel sind Herbizide aus der Gruppe der ACCase-Inhibitoren, wie Alloxydim, Butroxydim, Clethodim, Clodinafop-propargyl, Cycloxydim, Cyhalofop-butyl, Diclofop-methyl, Fenoxaprop, Fenoxaprop-ethyl, Fenoxaprop-P, Fenoxaprop-P-ethyl, Fluazifop, Fluazifop-P-butyl, Fluazifop-butyl, Haloxyfop, Haloxyfop-P, Haloxyfop-etotyl, Haloxyfop-P-methyl, Metamifop, Profoxydim, Propaquizafop, Quizalofop-P-tefuryl, Quizalofop-P-ethyl, Sethoxydim, Tepraloxydim, Tralkoxydim und Isoxapyrifop; aus der Gruppe der p-Hydroxyphenyl pyruvate dioxygenase (HPPD)-Inhibitoren, wie Benzobicyclon, Benzofenap, Isoxaflutole und dessen Diketonitrile, Mesotrione, Pyrazolynate, Pyrazoxyfen, Sulcotrione und Isoxachlortole; aus der Gruppe der ALS-Inhibitoren, Hydroxybenzonitrile und weiterer verschiedener Wirkstoffgruppen, wie Atrazin, Acetochlor, Aclonifen, Alachlor, Amidochlor, Amidosulfuron, Azimsulfuron, Bentazon, Bensulfuron(-methyl), Bromoxynil(-octanoat/-heptanoat), Butachlor, Bispyribac, Chlorsulfuron, Chlorimuron, Clomazone, Clopyralid, Cinosulfuron, Cyclosulfamuron, 2,4-D-Ester, 2,4-DB-Ester, 2,4-DP-Ester, CMPP-Ester, MCPA-

Ester, MCPB, EPTC, Desmedipham, Diflufenican, Dicamba, Ethoxysulfuron, Ethofumesat, Flazasulfuron, Florasulam, Flucarbazone, Flumetsulam, Flufenacet, Fluoroglykofen, Fluroxypyr, Flupyrsulfuron, Foramsulfuron, Flumioxazin, Flumiclorac, Fomesafen, Glufosinate, Glyphosate, Imazapyr, Imazosulfuron, Iodosulfuron, Iodosulfuron-methyl, Ioxynil(-octanoat), Lactofen, Halosulfuron, Imazamox, Imazapic, Imazapyr, Imazethapyr, Imazaquin, Metosulam, Mesosulfuron(-methyl), (S-)Metolachlor, Metsulfuron-methyl, Metamitron, Nicosulfuron, Oxyfluorfen, Pendimethalin, Phenmedipham, Picloram, Pinoxaden, Primisulfuron-methyl, Prosulfuron, Propanil, Propoxycarbazone, Pyrazosulfuron(-methyl), Rimsulfuron, Sulfentrazone, Sulfosulfuron, Sulfometuron, Terbuthylazin, Thifensulfuron, Triasulfuron, Tribenuron, Triclopyr, Triflusulfuron-methyl, Trifluralin, Tritosulfuron, Topramezone, Oxazinon, Oxadiargyl, Metribuzin, und deren Salze, z.B. die Natriumsalze; aus der Gruppe der Pflanzenwuchsregulatoren, wie Ethephon, Cyclanilide und Thidiazuron; aus der Gruppe der Safener, wie AD 67 (4-(dichloroacetyl)-1-oxa-4-azaspiro[4.5]decane), Benoxacor, CL 304,415 (4-carboxymethylchroman-4-carboxylic acid), Cloquintocet, Cloquintocet-mexyl, Cyprosulfamide, Dichlormid, Dicyclonon, DKA-24 (N1,N2-diallyl-N2-dichloroacetylglycinamide), Fenchlorazole, Fenchlorazole-ethyl, Fenclorim, Flurazole, Fluxofenim, Furilazole, Isoxadifen-ethyl, Mefenpyr-diethyl, MG 191 (2-dichloromethyl-2-methyl-1,3-dioxolane), Naphthalsäureanhydrid (naphthalene-1,8-dicarboxylic anhydride), Oxabetrinil and TI-35 (1-dichloroacetylazepane); sowie Mischungen aus Herbiziden und Safenern, wie Isoxadifen-ethyl-Mischungen mit Foramsulfuron, Iodosulfuron-methyl-sodium, Fenoxaprop-P-ethyl, Ethoxysulfuron, wie Mefenpyr-diethyl-Mischungen mit Iodosulfuron-methyl-sodium, Mesosulfuron-methyl, Fenoxaprop-P-ethyl, Diclofop-methyl, Sethoxydim, Isoproturon, wie Clodinafop-propargyl + Cloquintocet-mexyl, wie Fenoxaprop-P-ethyl + Fenchlorazole-ethyl, wie Cyprosulfamide-Mischungen mit Flucarbazone, Foramsulfuron, Iodosulfuron(-methyl), Metosulam, Metsulfuron(-methyl), Nicosulfuron, Primisulfuron(-methyl), Prosulfuron, Thifensulfuron, Tribenuron, Cloransulam-methyl, Chlorimuron, Ethoxysulfuron, Flazasulfuron, Florasulam, Flumetsulam, Halosulfuron, Imazamox, Imazapic, Imazapyr, Imazethapyr, Mesosulfuron, Propoxycarbazone, Sulfosulfuron, Amidosulfuron, Chlorsulfuron,

Imazaquin, Triasulfuron, Sulfometuron, Cyclosulfamuron, Flupyrsulfuron, Pyrazosulfuron, Azimsulfuron, Bensulfuron, Bispyribac, Rimsulfuron, Tritosulfuron, Sulcotrione, Clomazone, Mesotrione, Topramezone, Metribuzin, Bentazon, Bromoxynil, Propanil, Atrazin, Terbuthylazin, EPTC, Tepraloxydim, Clethodim, Alloyxdim, Sethoxydim, Tralkoxydim, Clodinafop-propargyl, Cyhalofop-butyl, Diclofop-methyl, Fenoxaprop-P-ethyl, Fluazifop-P-butyl, Haloxyfop-methyl, Haloxyfop-etotyl, Haloxyfop-R-methyl, Haloxyfop-ethoxyethyl, Propaquizafop, Quizalofop-P-tefuryl, Quizalofop-P-ethyl, Acetochlor, S-Metolachlor, Flumioxazin, Flumiclorac, Fomesafen, Sulfentrazone, Dicamba, MCPA, MCPB, 2,4-D, Clopyralid, Fluroxypyr, Picloram, Triclopyr, Glufosinate, Glyphosate, Pendimethalin.

Die bei den erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Pflanzenschutzmittel enthalten in der Regel 0,01 bis 99 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 95 Gew.-%, der Wirkstoffe aus der Gruppe der Herbizide und/oder Safener. Die flächenbezogenen Aufwandmengen der Komponente (A) liegen im allgemeinen zwischen 10 und 2000 g AS/ha (AS = Aktivsubstanz, d. h. Aufwandmenge bezogen auf den aktiven Wirkstoff), bevorzugt zwischen 50 und 300 g AS/ha.

Tributoxyethylphosphat (TBEP) als Komponente (B) hat die CAS Regno: 78-51-3 und wird unter diesem Eintrag in der Fachliteratur in seinen weiteren Eigenschaften ausführlich beschrieben.

Der Gehalt an TBEP (B) in den bei den erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Pflanzenschutzmitteln ist abhängig von der flächenbezogenen Applikationsmenge pro Hektar (ha) und muss daher entsprechend angepasst werden. Dies gilt auch für die Herstellung einer Applikationslösung, beispielsweise einer Spritzbrühe, beim Einsatz des erfindungsgemäßen Verfahrens. Die flächenbezogenen Applikationsmengen für TBEP (B) liegen zwischen 2,5 und 150 g/ha, bevorzugt 5 bis 100 g/ha, besonders bevorzugt 10 bis 100 g/ha, wobei das Volumen der Spritzbrühe in der Regel zwischen 100-500 L/ha liegt.

Gegebenenfalls kann als Komponente (C) bei der Herstellung von

Pflanzenschutzmitteln für das erfindungsgemäße Verfahren und/oder der Applikation gemäß des erfindungsgemäßen Verfahrens, bevorzugt in Form von Spritzbrühen, die Zugabe eines oder mehrerer Emulgatoren notwendig sein. Geeignete Emulgatoren sind aus der Gruppe der ionischen und nicht-ionischen Emulgatoren und deren Gemische mit HLB-Werten von 10 bis 17 (z.B. Emulgator 1371B). Sie können entweder direkt und/oder durch die Formulierung der Komponenten (A) und/oder (B) zugesetzt werden.

Die flächenbezogenen Aufwandmengen der Komponente (C) liegen bei der Applikation des erfindungsgemäßen Pflanzenschutzmittels und/oder des erfindungsgemäßen Verfahrens im allgemeinen zwischen 10 und 200 g/ha, bevorzugt zwischen 20 und 200 g/ha.

Als weitere Hilfs - und Zusatzstoffe (Komponente D), die in den, gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren, vorzugsweise flüssige Formulierungen enthalten sein können, kommen alle üblichen Formulierhilfsmittel in Frage, wie organische Solventien, Entschäumer, von Komponente (C) verschiedene Emulgatoren, Dispergiermittel, Konservierungsmittel, Säuren und Basen, Farbstoffe, Füllstoffe und auch Wasser.

Als organische Solventien kommen alle üblichen organischen Lösungsmittel in Betracht, welche die eingesetzten agrochemischen Wirkstoffe gut lösen. Vorzugsweise genannt seien aliphatische und aromatische, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Toluol, Xylol, Solvesso®, Pflanzen- und Mineralöle, wie Testbenzin, Petroleum, Alkylbenzole und Spindelöl, weiterhin Propylencarbonat, Tetrachlormethan, Chloroform, Methylenchlorid und Dichlormethan, außerdem Ester, wie Ethylacetat, Lactate ferner Lactone, wie Butyrolacton, außerdem Lactame, wie N-Methylpyrrolidon, N-Octylpyrrolidon, N-Dodecylpyrrolidon N-Octylcaprolactam und N-Methylcaprolactam, γ-Butyrolacton, Dimethylformamid sowie Tributylphosphat.

Als Entschäumer kommen übliche, in Formulierungen von agrochemischen

Wirkstoffen vorhandene Entschäumer in Frage. Beispielhaft genannt seien Silikonöle, Dispersionen von Silikonölen, Magnesiumstearat, Phosphin- und Phosphonsäuren, insbesondere Fluowet PL 80®.

Als von Komponente (C) verschiedene Emulgatoren kommen übliche, in Formulierungen von agrochemischen Wirkstoffen vorhandene oberflächenative Substanzen in Frage. Beispielhaft genannt seien ethoxylierte Nonylphenole, Polyethylenglykolether von linearen Alkoholen, Endgruppen-verschlossene und nicht Endgruppen-verschlossene alkoxylierte lineare und verzweigte, gesättigte und ungesättigte Alkohole, Umsetzungsprodukte von Alkylphenolen mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid, Ethylenoxid- Propylenoxid-Blockcopolymere, Polyethylenglykole und Polypropylenglykole, weiterhin Fettsäureester, Endgruppen-verschlossene und nicht Endgruppen-verschlossene alkoxylierte lineare und verzweigte, gesättigte und ungesättigte Fettsäuren, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Alkylethersulfate, Arylsulfate, ethoxylierte Arylalkylphenole, wie zum Beispiel Tristyryl-phenol-ethoxylat mit durchschnittlich 16 Ethylenoxid-Einheiten pro Molekül, weiterhin ethoxylierte und propoxylierte Arylalkylphenole sowie sulfatierte oder phosphatierte Arylalkylphenol-ethoxylate bzw. -ethoxy- und -propoxylate.

Als Dispergiermittel kommen alle üblicherweise in Pflanzenschutzmitteln für diesen Zweck eingesetzten Substanzen in Betracht. Vorzugsweise genannt seien, neben den oben unter von Komponente (C) verschiedenen Emulgatoren genannten Verbindungen, natürliche und synthetische, wasserlösliche Polymere, wie Gelatine, Stärke und Cellulosederivate, insbesondere Celluloseester und Celluloseether, ferner Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Polyacrylsäure, Ligninsulfonate, Polymethacrylsäure und Co-Polymerisate aus (Meth)acrylsäure und (Meth)acrylsäureestern, und außerdem auch mit Alkalimetallhydroxid neutralisierte Co-Polymerisate aus Methacrylsäure und Methacrylsäureester.

Als Konservierungsmittel kommen alle üblicherweise für diesen Zweck in Pflanzenbehandlungsmitteln vorhandenen Substanzen in Betracht. Als Beispiele genannt seien Preventol® und Proxel®.

Als Farbstoffe kommen alle für die Herstellung von Pflanzenschutzmitteln üblichen anorganischen oder organischen Farbstoffe in Frage. Beispielhaft genannt seien Titandioxid, Farbruß, Zinkoxid und Blaupigmente.

Als Füllstoffe kommen alle üblicherweise für diesen Zweck in Pflanzenschutzmitteln eingesetzten Substanzen in Betracht. Vorzugsweise genannt seien anorganische Partikel, wie Carbonate, Silikate und Oxide mit einer mittleren Teilchengröße von 0,005 bis 10 µm, besonders bevorzugt von 0,02 bis 2 µm. Beispielhaft erwähnt seien Siliziumdioxid, sogenannte hochdisperse Kieselsäure, Kieselgele, sowie natürliche und synthetische Silikate und Alumosilikate.

Als Verbindungen, die als Emulsions-Stabilisatoren und/oder Kristallisationsinhibitoren wirken, kommen alle üblicherweise für diesen Zweck in Pflanzenschutzmitteln eingesetzte Substanzen in Betracht.

Der Gehalt an den einzelnen Komponenten in den bei den erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Pflanzenschutzmitteln und die flächenbezogenen Applikationsmenge beim Einsatz des erfindungsgemäßen Verfahrens kann innerhalb eines größeren Bereichs variiert werden.

Zu den für die bei den erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Pflanzenschutzmitteln mit den Komponenten (A) und (B) sowie gegebenenfalls den Komponenten (C) und/oder (D) in Frage kommenden Formulierungstypen gehören prinzipiell alle Formulierungen, die auf Pflanzen oder deren Vermehrungsgut ausgebracht werden. Die zu deren Herstellung verwendeten Verfahren sind dem Fachmann allgemein geläufig und beispielsweise beschrieben in Winnacker-Küchler, „Chemische Technologie" Band 7, C. Hanser Verlag München, 4. Aufl., 1986; J.W. van Valkenburg, „Pesticide Formulations", Marcel Dekker N.Y., 1973, K. Martens, „Spray Drying Handbook", 3rd Ed. 1979, G. Goodwin Ltd., London, oder Mollet, Grubenmann, „Formulierungstechnik", Wiley-VCH-Verlag, Weinheim, 2000.

Daneben kommen für die einzelnen Komponenten des erfindungsgemäßen Verfahrens prinzipiell auch alle Formulierungstypen in Frage.

Beispiele für Formulierungstypen sind die im „Manual on development and use of FAO and WHO specifications for pesticides" (FAO and WHO, 2002, appendix E) erwähnten (jeweils Verwendung der GCPF-Formulierungskodes mit englischer Abkürzung und Bezeichnung): AL Any other liquid; AP Any other powder; CF Capsule Suspension for Seed Treatment; CG Encapsulated granule; CL Contact liquid or gel; CP Contact powder; CS Capsule suspension; DC Dispersible concentrate; DP Dustable powder; DS Powder for dry seed treatment; EC Emulsifiable concentrate; ED Electrochargeable liquid; EG Emulsifiable Granule; EO Emulsion, water in oil; EP emulsifiable powder; ES Emulsion for seed treatment; EW Emulsion, oil in water; FG Fine granule; FS Flowable concentrate for seed treatment; GF Gel for Seed Treatment; GG Macrogranule; GL Emulsifiable gel; GP Flo-dust; GR Granule; GS Grease; GW Water soluble gel; HN Hot fogging concentrate; KK Combi-pack solid/liquid; KL Combi-pack liquid/liquid; KN Cold fogging concentrate; KP Combi-pack solid/solid; LA Lacquer; LS Solution for seed treatment; ME Micro-emulsion; MG Microgranule; OD Oil dispersion; OF Oil miscible flowable concentrate/oil miscible suspension; OL Oil miscible liquid; OP Oil dispersible powder; PA Paste; PC Gel or paste concentrate; PO Pour-on; PR Plant rodlet; PT Pellet; SA Spot-on; SC suspension concentrate; SD suspension concentrate for direct application; SE Suspo-emulsion; SG Water soluble granule; SL Soluble concentrate; SO Spreading oil; SP Water soluble powder; SS Water soluble powder for seed treatment; ST Water soluble tablet; SU Ultra-low volume (ULV) suspension; TB Tablet; TC Technical material; TK Technical concentrate; UL Ultra-low volume (ULV) liquid; WG Water dispersible granules; WP Wettable powder; WS Water dispersible powder for slurry seed treatment; WT Water dispersible tablet; XX Others.

Bevorzugt sind flüssige Formulierungstypen. Hierzu gehören die Formulierungstypen OD Oil dispersion; DC (GCPF-Formulierungskode für dispergierbares Konzentrat); EC (GCPF-Formulierungskode für Emulsionskonzentrat); EW (GCPF-

Formulierungskode für Öl-in-Wasser-Emulsion); ES (GCPF-Formulierungskode für Emulsionsbeize); FS (GCPF-Formulierungskode für Mehrphasenkonzentrat zur Saatgutbehandlung); EO (GCPF-Formulierungskode für Wasser in Öl Emulsion); ME (GCPF-Formulierungskode für Mikroemulsion); SE (GCPF-Formulierungskode für Suspoemulsion); SL (GCPF-Formulierungskode für wasserlösliches Konzentrat); CS (GCPF-Formulierungskode für Kapselsuspension) und AL (GCPF-Formulierungskode für gebrauchsfertige Flüssigformulierung, sonstige Flüssigkeiten zur unverdünnten Anwendung).

Besonders bevorzugt sind Öldispersionen (syn. oil dispersion; Formulierungstyp OD) Emulsionskonzentrate (Formulierungstyp EC).

In Spritzpulvern beträgt die Wirkstoffkonzentration z. B. etwa 10 bis 90 Gew.-%; der Rest zu 100 Gew.-% besteht aus TBEP (B) und üblichen Formulierungsbestandteilen (Emulgator, Hilfs- und Zusatzstoffen), welches für alle Formulierungen gilt. Bei emulgierbaren Konzentraten kann die Wirkstoffkonzentration etwa 1 bis 90, vorzugsweise 5 bis 80 Gew.-% betragen. Staubförmige Formulierungen enthalten 1 bis 30 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise meistens 5 bis 20 Gew.-% an Wirkstoff, versprühbare Lösungen enthalten etwa 0.05 bis 80, vorzugsweise 2 bis 50 Gew.-% Wirkstoff. Bei wasserdispergierbaren Granulaten hängt der Wirkstoffgehalt zum Teil davon ab, ob die wirksame Verbindung flüssig oder fest vorliegt und welche Granulierhilfsmittel, Füllstoffe usw. verwendet werden. Bei den in Wasser dispergierbaren Granulaten liegt der Gehalt an Wirkstoff beispielsweise zwischen 1 und 95 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 10 und 80 Gew.-%. Bei Öldispersionen kann die Wirkstoffkonzentration etwa 1 bis 50, vorzugsweise 3 bis 30 Gew.-% betragen.

Weiterhin Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Bekämpfung von Schadorganismen, vorzugsweise schädlichen Pflanzen, wobei die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Komponenten, bevorzugt in einer wirksamen Menge, auf die Schadpflanzen appliziert wird.

Die Erfindung betrifft weiterhin auch erfindungsgemäße Verfahren, enthaltend mindestens die Komponenten (A) und (B), die in einer bevorzugten Ausführungsform überadditive Effekte (Synergismus) zeigen. Aufgrund der verbesserten Kontrolle der Schadorganismen durch die erfindungsgemäßen Verfahren wird es möglich, die Aufwandmenge zu senken und/oder die Sicherheitsmarge zu erhöhen. Beides ist sowohl ökonomisch als auch ökologisch sinnvoll. Die Wahl der von den Komponenten (A) und (B) einzusetzenden Mengen und das Verhältnis der Komponenten (A) : (B) sind dabei von einer ganzen Reihe von Faktoren abhängig.

Die Herstellung der bei den erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Pflanzenschutzmittel erfolgt z.B. in der Weise, dass man die Komponenten in den jeweils gewünschten Verhältnissen miteinander vermischt. Handelt es sich bei den Herbiziden und/oder Safenern, im Folgenden als agrochemische Wirkstoffe bezeichnet, um eine Festsubstanz, so setzt man diesen im allgemeinen entweder in fein gemahlener Form oder in Form einer Lösung oder Suspension in einem organischen Solvens oder Wasser ein. Ist der agrochemische Wirkstoff flüssig, so erübrigt sich häufig die Verwendung eines organischen Lösungsmittels. Es ist außerdem möglich, einen festen agrochemischen Wirkstoff in Form einer Schmelze einzusetzen.

Die Temperaturen können bei der Durchführung des Verfahrens in einem bestimmten Bereich variiert werden. Man arbeitet im allgemeinen bei Temperaturen zwischen 0°C und 80°C, vorzugsweise zwischen 10°C und 60°C.

Zur Herstellung der bei den erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Pflanzenschutzmittel geht man im Allgemeinen so vor, dass man TBEP (B) mit einem oder mehreren der agrochemischen Wirkstoffe (A) sowie gegebenenfalls mit dem Emulgator (C) und den Hilfs- und Zusatzstoffen (D) vermischt. Die Reihenfolge, in der die Komponenten miteinander vermischt werden, hängt vom jeweiligen Formulierungstyp ab.

Zur Durchführung des Herstellungsverfahrens kommen übliche Geräte in Betracht,

die zur Herstellung von agrochemischen Formulierungen eingesetzt werden.

Zum Einsatz des bei den erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Pflanzenschutzmittels und zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens können als Applikationsformen alle, dem Fachmann als gebräuchlich bekannten Verfahren verwendet werden; beispielsweise genannt seien: Spritzen, Tauchen, Nebeln sowie eine Reihe spezieller Verfahren zur direkten unter- oder oberirdischen Behandlung von gesamten Pflanzen oder Teilen (Saatgut, Wurzel, Stolonen, Stengel, Stamm, Blatt), wie beispielsweise Stamminjektion bei Bäumen oder Stengelbandagen bei perennierenden Pflanzen, und eine Reihe spezieller indirekter Applikationsverfahren.

Die jeweilige flächen- und/oder objektbezogene Aufwandmenge der bei den erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Pflanzenschutzmittel unterschiedlichster Formulierungstypen und des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Bekämpfung der genannten Schadorganismen variiert sehr stark. Im Allgemeinen werden hierfür die, dem Fachmann als gebräuchlich für das jeweilige Einsatzgebiet bekannten Applikationsmedien in den gebräuchlichen Mengen eingesetzt; wie beispielsweise von mehreren hundert Liter Wasser pro Hektar bei Standard-Spritzverfahren über wenige Liter Öl pro Hektar bei der ‚Ultra Low Volume'-Flugzeugapplikation bis hin zu wenigen Millilitern einer physiologischen Lösungen bei Injektionsverfahren. Die Konzentrationen der bei den erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Pflanzenschutzmittel in den entsprechenden Applikationsmedien variieren daher in einem weiten Bereich und sind vom jeweiligen Einsatzgebiet abhängig. Im Allgemeinen werden Konzentrationen verwendet, die dem Fachmann als gebräuchlich für das jeweilige Einsatzgebiet bekannt sind. Bevorzugt sind Konzentrationen von 0,01 Gew.-% bis 99 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,1 Gew.-% bis 90 Gew.-%.

Die bei den erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Pflanzenschutzmittel unterschiedlichster Formulierungstypen, wie auch die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens notwendigen Komponenten, können z.B. in den für

Flüssigpräparate üblichen Zubereitungsformen entweder als solche oder nach vorherigem Verdünnen mit Wasser ausgebracht werden, also z.B. als Emulsionen, Suspensionen oder Lösungen. Die Anwendung erfolgt dabei nach üblichen Methoden, also z.B. durch Verspritzen, Gießen oder Injizieren.

Die Aufwandmenge an den bei den erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Pflanzenschutzmitteln unterschiedlichster Formulierungstypen, wie auch die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens notwendigen Komponenten, kann innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Sie richtet sich nach den jeweiligen Herbiziden und/oder Safenern und nach deren Gehalt in den Formulierungen.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Förderung der Penetration von Wirkstoffen in Pflanzen wird das zu verwendende TBEP (B) in der Regel zusammen mit dem bzw. den Wirkstoffen (A) oder unmittelbar hintereinander ausgebracht, vorzugsweise in Form einer Spritzbrühe, welche TBEP (B) in erfindungsgemäßen Mengen und den oder die Wirkstoffe (A) in wirksamen Mengen und gegebenenfalls einen oder mehrere Emulgatoren (C) enthält. Zusätzlich können weitere übliche Hilfs- und Zusatzmittel zugesetzt werden. Die Spritzbrühe wird bevorzugt auf Basis von Wasser und/oder einem Öl, z.B. einem hochsiedenden Kohlenwasserstoff wie Kerosin oder Paraffin hergestellt. Dabei können die Komponenten für das erfindungsgemäße Verfahren entweder als Tankmischung oder über eine „Fertig-Formulierung" ("ready-to-use formulation"; Co-Formulierung) realisiert werden.

Im Falle von Herbiziden und/oder Safenern ist das Aufbringen auf die Schadpflanze bzw. Kulturpflanze bevorzugt. Die erfindungsgemäß behandelten Pflanzen sind, soweit es den Einsatz von Herbiziden betrifft, alle Arten von Schadpflanzen, wie Unkräutern. Im Hinblick auf die Kulturpflanzen ist die Anwendung in wirtschaftlich bedeutenden, beispielsweise auch transgenen Kulturen von Nutz- und Zierpflanzen, z.B. von Getreide, wie Weizen, Gerste, Roggen, Hafer, Hirse, Reis, Maniok und Mais, oder auch Kulturen von Erdnuss, Zuckerrübe, Baumwolle, Soja, Raps, Kartoffel, Tomate, Erbse und anderen Gemüsesorten bevorzugt.

Die bei den erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Pflanzenschutzmittel, sowie die erfindungsgemäßen Verfahren, weisen eine Reihe von Vorteilen auf. So wird die allgemeine Penetration der Wirkstoffe in das Pflanzengewebe durch TBEP deutlich verbessert. Das schnellere Einsetzen der Penetration bewirkt somit auch eine höhere Regenfestigkeit. Gleichzeitig ist die Penetration bei niedrigeren Temperaturen (beispielsweise kleiner 15° C) verbessert. Im Hinblick auf die Kulturpflanzenverträglichkeit erwies sich in Versuchen TBEP als verträglicher als andere Alkylester-Additive. Insgesamt ermöglicht die Verwendung von TBEP damit Einsparungen an den eingesetzten Wirkstoffen. Daneben ist TBEP weniger belastend für die Umwelt, da es über eine reduzierte Flüchtigkeit verfügt.

Die Erfindung wird durch die Beispiele näher erläutert ohne sie darauf zu beschränken.

Beispiele

Penetrationstest

In diesem Test wurde die Penetration von Wirkstoffen durch enzymatisch isolierte Kutikeln von Apfelbaumblättern gemessen. Die Kutikeln repräsentieren alle grünen Pflanzenteile, wie Blattspreite, Blattstiel, Stengel, Stamm, Hypokotyl und viele Früchte.

Verwendet wurden Blätter, die in voll entwickeltem Zustand von Apfelbäumen der Sorte Golden Delicious abgeschnitten wurden. Die Isolierung der Kutikeln erfolgte in der Weise, dass

- zunächst auf der Unterseite mit Farbstoff markierte und ausgestanzte Blattscheiben mittels Vakuuminfiltration mit einer auf einen pH-Wert zwischen 3 und 4 gepufferten Pectinase-Lösung (0,2 bis 2 Gew.-%ig) gefüllt wurden,

- dann Natriumazid hinzugefügt wurde und

- die so behandelten Blattscheiben bis zur Auflösung der ursprünglichen Blattstruktur und zur Ablösung der nicht zellulären Kutikula stehen gelassen wurden.

Danach wurden nur die von Spaltöffnungen und Haaren freien Kutikeln der Blattoberseiten weiter verwendet. Sie wurden mehrfach abwechselnd mit Wasser und einer Pufferlösung vom pH-Wert 7 gewaschen. Die erhaltenen sauberen Kutikel wurden schließlich auf Teflonplättchen aufgezogen und mit einem schwachen Luftstrahl geglättet und getrocknet.

Im nächsten Schritt wurden die so gewonnenen Kutikelmembranen für Membran-Transport-Untersuchungen in Diffusionszellen (= Transportkammern) aus Edelstahl eingelegt. Dazu wurden die Kutikeln mit einer Pinzette mittig auf die mit Silikonfett bestrichenen Ränder der Diffusionszellen platziert und mit einem ebenfalls gefetteten Ring verschlossen. Die Anordnung wurde so gewählt, dass die morphologische Außenseite der Kutikeln nach außen, also zur Luft, gerichtet war, während die ursprüngliche Innenseite dem Inneren der Diffusionszelle zugewandt war. Die Diffusionszellen waren mit Wasser bzw. mit einem Gemisch aus Wasser und Lösungsmittel gefüllt.

Zur Bestimmung der Penetration wurden jeweils 10 µl einer Spritzbrühe der in den Beispielen genannten Zusammensetzung auf die Außenseite einer Kutikula appliziert.

In den Spritzbrühen wurden jeweils die unten in den Tabellen aufgelisteten Lösungsmittel (Leitungswasser oder einem Gemisch aus Aceton 20 Gew.-% / Leitungswasser 80 Gew.-%) verwendet.

Nach dem Auftragen der Spritzbrühen ließ man jeweils das Lösungsmittel verdunsten, drehte dann jeweils die Kammern um und stellte sie in thermostatisierte

Wannen, wobei auf die Außenseite der Kutikula Luft mit einer definierten Temperatur und Luftfeuchtigkeit geblasen wurde. Die einsetzende Penetration fand daher bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 60 % und einer eingestellten Temperatur von 20 bzw. 25 °C statt. Die Wirkstoffpenetration wurde mit radioaktiv markiertem Wirkstoff gemessen.

Tabelle 1: Förderung der Penetration verschiedener Herbizide und Safener* durch TBEP im Vergleich zur Kontrolle

Wirkstoff ohne/mit TBEP	% Penetration (nach Stunden)**	% Penetration (nach Stunden)**
Safener 0,2 g/l Isoxadifen-ethyl (A)	1,7 (3)	17,4 (24)
0,2 g/l Isoxadifen-ethyl (A) + 0,5 g/l TBEP (B)	26,5 (3)	73,1 (24)
Safener 0,2 g/l Mefenpyr-diethyl (A)	0,4 (3)	4,9 (24)
0,2 g/l Mefenpyr-diethyl (A) + 0,5 g/l TBEP (B)	3,4 (3)	25,5 (24)
Safener 0,2 g/l Cyprosulfamide (A)	0,1 (3)	0,3 (24)
0,2 g/l Cyprosulfamide (A) + 0,5 g/l TBEP (B)	5,7 (3)	10,2 (24)
Herbizid (Wachstumsregulator) 0,2 g/l Thidiazuron (A)	0,6 (6)	0,9 (24)
0,2 g/l Thidiazuron (A) mit 3 g/l TBEP (B)	74,4 (6)	93,1 (24)

* Wirkstoff gelöst in einem Gemisch aus Aceton/ Leitungswasser (20/80 Gew.-%);
** Mittelwerte aus 4-8 Wiederholungen für die Penetration durch Apfelblattkutikeln (Temperatur = 20-25°C, rel. Luftfeuchte 56-60 %); Isoxadifen-ethyl (Hersteller Bayer CropScience), Mefenpyr-diethyl (Hersteller Bayer CropScience), Cyprosulfamide (4-Cyclopropylaminocarbonyl-N-(2-methoxybenzoyl)benzolsulfonamid, Hersteller Bayer CropScience), Thidiazuron (Hersteller Bayer CropScience).

Wie anhand der in der Tabelle 1 aufgeführten Beispiele zu erkennen ist, führt TBEP zu einer beträchtlichen Aufnahmesteigerung der Wirkstoffe.

Tabelle 2: Vergleichsversuche verschiedener Verbindungen als Penetrationsförderer der herbiziden Wirkstoffe Fenoxaprop-P-ethyl *

Wirkstoff ohne/mit Penetrationsförderer ***	% Penetration (nach 24 Stunden)**	% Penetration (nach 48 Stunden)**
Herbizid 0,3 g/l Fenoxaprop-P-ethyl (A)	0,3	0,9
0,3 g/l Fenoxaprop-P-ethyl (A) + 2,0 g/l TBP (B)	66	76
0,3 g/l Fenoxaprop-P-ethyl (A) + 2,0 g/l TPP (B)	10	22
0,3 g/l Fenoxaprop-P-ethyl (A) + 2,0 g/l TBEP (B)	77	86

* Wirkstoff gelöst in einem Gemisch aus Aceton/ Leitungswasser (20/80 Gew.-%); ** Mittelwerte aus 10 Wiederholungen für die Penetration durch Apfelblattkutikeln (T = 20-25°C, rel. Luftfeuchte 56-60 %); Fenoxaprop-P-ethyl (Hersteller Bayer CropScience); *** TBP = Tributylphosphat und TPP = Tripropylphosphat (Stand der Technik: EP 579052 A2); TBEP = Tributoxyethylphosphat (erfindungsgemäß).

Wie anhand der in Tabelle 2 aufgeführten Beispiele zu erkennen ist, führt das erfindungsgemäße TBEP zu einer vorteilhaft höheren Aufnahmesteigerung von Wirkstoffen als die Penetrationsförderer des Standes der Technik. Dieses Ergebnis ist überraschend und war in Hinblick auf den Stand der Technik nicht zu erwarten.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Förderung der Penetration, wobei man die Komponenten
   (A) einen oder mehrere Wirkstoffe aus der Gruppe der Herbizide und/oder Safener,
   (B) Tributoxyethylphosphat (TBEP) in Dosierungen von 2,5 bis 150,0 g/ha und
   (C) gegebenenfalls einen oder mehrere Emulgatoren, vorzugsweise aus der Gruppe der ionischen und nicht-ionischen Emulgatoren und deren Gemische mit HLB-Werten von 10 bis 17,

   gleichzeitig oder sequentiell auf die Schadpflanzen appliziert.

2. Verwendung des Verfahrens gemäß Anspruch 1, wobei man die Komponenten gleichzeitig oder sequentiell auf die Schadpflanzen appliziert.

3. Verfahren zur Bekämpfung von Schadorganismen, wobei das Verfahren gemäß Anspruch 1, auf die Schadpflanzen appliziert wird.

Descripción

MEJORADOR DE PENETRACIÓN PARA HERBICIDAS Y ASEGURADORES

La invención se relaciona con el campo de la protección de cultivos, en particular con el uso de un compuesto específico como un mejorador de penetración para sustancias activas agroquímicas seleccionado del grupo que consiste de los herbicidas y aseguradores y agentes de protección de cultivos que contienen este compuesto. El compuesto es tributoxietil fosfato (CAS reg. no.: 78-51-3; denominado adelante como TPEP).

El mejoramiento de la penetración de herbicidas y aseguradores en plantas se efectúa por "mejoradores de la penetración". El término mejorador de la penetración se entiende con el significado de compuestos que aceleran la toma de herbicidas y aseguradores, solos o como una mezcla, a través de la cutícula de una planta en la planta, es decir la velocidad de toma, y/o incrementar la cantidad de sustancia activa absorbida por la planta.

Las sustancias que incrementan la penetración de herbicidas y/o aseguradores a través de la cutícula de la planta son auxiliares valiosos en la protección química de cultivos. Varias clases de sustancias ya son conocidas como mejoradores de la penetración (compárese por ejemplo WO 2005/104844 A). El DE 3513889 A1 discute de manera general los mejoradores de penetración como un "activador" para biocidas y el EP 579052 A2 describe el compuesto seleccionado del grupo que consiste de alquil fosfatos, tal como tributil fosfato y tripropil fosfato, como mejoradores de la penetración. Sin embargo, desde varios puntos de vista,

68

subsiste la necesidad de compuestos adicionales que tengan propiedades más ventajosas.

Por lo tanto es un objeto de la invención suministrar sustancias ventajosas adicionales que tengan propiedades mejoradoras de la penetración para sustancias agroquímicas activas.

Se ha encontrado ahora sorprendentemente que el disolvente TPEP, a diferencia de muchos otros disolventes, es adecuado en ciertas tasas de aplicación relativamente bajas y en ciertas proporciones de mezcla con la sustancia activa para incrementar la penetración de los herbicidas y aseguradores, solos o como una mezcla, a través de la cutícula de la planta y así para incrementar la acción biológica de los agentes de protección de cultivos.

El TPEP ya se conoce como un disolvente a tasas de aplicación adecuadamente altas en la protección de cultivos, tal como en herbicidas (compárese por ejemplo la WO 01/47356 A1, EP 1251736 B1, WO 00/56146 A1, EP 1164842 B1) y los insecticidas (compárese por ejemplo JP 08291004 A, US 5674517 A). La GB 2022070 A describe el TPEP para defoliación, siendo éste agregado en proporciones (TPEP: sustancia activa) de desde 2:1 a 4:1 a sustancias herbicidas activas. En el campo de los fungicidas, el uso de TPEP como un mejorador de la penetración parece ser aún desconocido.

La invención se relaciona con un método para mejorar la penetración, los componentes

(A) una o más sustancias activas seleccionadas del grupo que consiste de los herbicidas y/o aseguradores,

(B) tributoxietil fosfato (TBEP) en dosis desde 2.5 a 150.0 g/ha y

(C) opcionalmente uno o más emulsificadores, preferiblemente seleccionados del grupo que consiste de los emulsificadores iónicos y aniónicos y mezclas de éstos que tienen valores HLB de desde 10 a 17.

se aplican simultánea o secuencialmente a las plantas dañinas.

La invención también se relaciona con el uso del método descrito aquí, siendo aplicados los componentes simultánea o secuencialmente a las plantas dañinas.

En razón a que el mecanismo de acción del TBEP como mejorador de la penetración es en principio independiente del tipo de sustancia agroquímica activa utilizada, son adecuadas todas las sustancias activas seleccionadas del grupo que consiste de los herbicidas, cuyas actividades biológicas contra las malezas en el sentido más amplio, denominadas en adelante como plantas dañinas, se puede incrementar por la mayor penetración en la planta dañina. En el caso de las sustancias activas seleccionadas del grupo que consiste de aseguradores, se desea mayor penetración en la planta de cultivo de tal manera que se incremente el efecto protector.

Las sustancias activas seleccionadas del grupo que consiste de herbicidas, que comprenden también reguladores del crecimiento de la planta, y seleccionadas del grupo que consiste de los aseguradores, y nutrientes de la planta que tienen propiedades sistémicas y agentes de contacto adecuados como compañeros de combinación se pueden mencionar preferiblemente. Adelante, el término

herbicidas incluye tanto herbicidas como reguladores de crecimiento de la planta, a menos que sea evidente otra cosa del contexto.

También preferiblemente dentro de los grupos anteriormente mencionados están las sustancias sistémicas activas, es decir, aquellas que toma la planta a través de las hojas o por vía de las raíces y distribuidas en la corriente de la sabia, el sistema de transporte o la planta. Las sustancias activas particularmente preferidas son aquellas que tienen un valor log P ≤ 4 (determinados de acuerdo a la Directiva EEC 79/831 Anexo V. A8 mediante HPLC, método de gradiente, acetonitrilo/ácido fosfórico acuoso 0.1%) en particular aquellos que tienen un valor log P de ≤ 4 y ≥ 0.1.

Ejemplos de sustancias activas individuales seleccionadas del grupo que consiste de herbicidas, también incluyen reguladores del crecimiento de planta, y seleccionados del grupo que consiste de aseguradores son:

Herbicidas

Ejemplos de herbicidas son, por ejemplo, los inhibidores ALS (inhibidores de sintetasa acetolactato) o herbicidas seleccionados del grupo que consiste de los carbamatos, tiocarbamatos, haloacetanilidas, fenoxi sustituido, naftoxi y derivados de ácido fenoxifenoxicarboxílico y derivados de ácido heteroariloxifenoxialqanocarboxílico, tal como ésteres de quinoliloxi-, quinoxaliloxi-, piridiloxi-, benzoxazoliloxi-, y benztiazoliloxifenoxialcanocarboxílicos, derivados de ciclohexanodiona, imidazolinonas, herbicidas que contienen fósforo, por ejemplo del tipo glufosinato o del tipo glifosato, derivados de ácido pirimidiniloxipiridinocarboxílico, derivados de ácido pirimidiloxibenzóico, derivados

de triazolopirimidina sulfonamida y ésteres de S-(N-aril-N-alquilcarbamoilmetil)ditiofosfórico, ureas e hidroxibenzonitrilos.

En el caso de sustancias herbicidas activas seleccionadas del grupo que consiste de los inhibidores ALS, tales como sulfonilureas, no solamente los compuestos neutrales sino también las sales de éstos con contra iones inorgánicos y/o orgánicos se deben entender siempre en el contexto de la presente invención. Así, por ejemplo, las sulfonilureas pueden formar, por ejemplo, sales en las cuales el hidrógeno del grupo $-SO_2$-NH se reemplaza por un catión adecuado para la agricultura. Estas sales son, por ejemplo, sales metálicas, en particular sales de metal alcalino o sales de metal alcalino térreo, en particular sales de sodio y potasio, o sales de amonio o sales con aminas orgánicas. La formación de sal también se puede efectuar mediante una reacción de adición de un ácido con grupos básicos, tales como, por ejemplo, amino o alquilamino. Los ácidos adecuados para este propósito son ácidos fuertemente inorgánicos y orgánicos, por ejemplo HCl, HBr, H_2SO_4 o HNO_3.

A) Los inhibidores ALS preferidos se originan de la serie que consiste de las sulfonilureas y/o sus sales, por ejemplo, pirimidina- o triazinilaminocarbonil-[benceno-, piridina-, pirazol-, tiofeno- y (alquilsulfonil)alquilamino]-sulfamidas. Tales sulfonilureas adecuadas son, por ejemplo.

A1) fenil y bencilsulfonilureas y compuestos relacionados, por ejemplo.

1-(2-clorofenilsulfonil)-3-(4-metoxi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il)urea(clorsulfurón),

1-(2-etoxicarbonilfenilsulfonil)-3-(4-cloro-6-metoxipirimidin-2-il)urea (clorimuron-etilo),

1-(2-metoxifenilsulfonil)-3-(4-metoxi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il)urea(metsulfurón-metilo),

1-(2-cloroetoxifenilsulfonil)-3-(4-metoxi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il)urea(triasulfurón),

1-(2-metoxicarbonilfenilsulfonil)-3-(4,6-dimetilpirimidin-2-il)urea(sulfumeturon-metilo),

1-(2-metoxicarbonilfenilsulfonil)-3-(4-metoxi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il)-3-metilurea(tribenuron-metilo),

1-(2-metoxicarbonilbencilsulfonil)-3-(4,6-dimetoxipirimidin-2-il)urea(bensulfurón-metilo),

1-(2-metoxicarbonilfenilsulfonil)-3-(4,6-bis(difluorometoxi)pirimidin-2-il)urea(primisulfurón-metilo),

3-(4-etil-6-metoxi-1,3,5-triazin-2-il)-1-(2,3-dihidro-1,1-dioxo-2-metilbenzo[b]tiofeno-7-sulfonil)urea (EP-A 0 079 683),

3-(4-etoxi-6-etil-1,3,5-triazin-2-il)-1-(2,3-dihidro-1,1-dioxo-2-metilbenzo[b]tiofeno-7-sulfonil)urea (EP-A 0 079 683),

3-(4-metoxi-6-metoxi-1,3,5-triazin-2-il)-1-(2-metoxicarbonil-5-yodofenilsulfonil)urea (yodosulfurón-metilo y la sal de sodio de ésta, la WO 92/13845), DPX-66037, triflusulfurón-metilo (compárese Brighton Crop Prot. Conf. –Weeds – 1995, página 853), CGA-277476 (compárese Brighton Crop Prot. Conf. –Weeds – 1995, página

79), metal 2-[3-(4,6-dimetoxipirimidin-2-il)ureidosulfonil]-4-metanosulfonamidometilbenzoato (mesosulfurón-metilo, WO 95/10507), N,N-dimetil-2-[3-(4,6-dimetoxipirimidin-2-il)ureidosulfonil]-4-formil-aminobenzamida (foramsulfúron, WO 95/01344);

A2) tienilsulfonilureas, por ejemplo, 1-(2-metoxicarboniltiofen-3-il)-3-(4-metoxi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il)urea (tifensulfurón-metil);

A3) pirazolilsulfonilureas, por ejemplo, 1-(4-etoxicarbonil-1-metilpirazol-5-ilsulfonil)-3-(4,6-dimetoxipirimidin-2-il)urea (pirazosulfurón-metilo);

metil 3-cloro-5-(4,6-dimetoxipirimidin-2-ilcarbamoilsulfamoil)-1-metil-pirazol-4-ilcarboxilato (EP-A 0 282 613);

metil 5-(4,6-dimetilpirimidin-2-ilcarbamoilsulfamoil)-1-(2-piridil)pirazol-4-ilcarboxilato (NC-330, compárese Brighton Crop Prot. Conference "Weeds" 1991, vol. 1, página 45 et seq.);

A4) derivados de sulfondiamida, por ejemplo, 3-(4,6-dimetoxipirimidin-2-il)-1-(N-metil-N-metilsulfonilaminosulfonil)-urea (amidosulfurón) y los análogos estructurales de éste EP-A 0 131 258 y Z. Pfl. Krankh. Pfl. Schutz, emisión especial XII, 489-497 (1990));

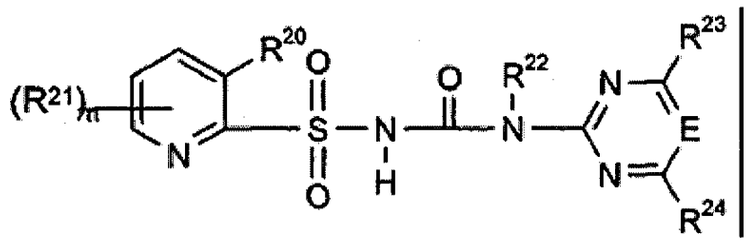
A5) piridilsulfonilureas, por ejemplo

1-(3-N,N-dimetilaminocarbonilpiridin-2-ilsulfonil)-3-(4,6-dimetoxipirimidin-2-il)urea (nicosulfurón),

1-(3-etilsulfonilpiridin-2-ilsulfonil)-3-(-(4,6-dimetoxipirimidin-2-il)urea (rimsulfurón),

metil 2-[3-(4,6-dimetoxipirimidin-2-il)ureidosulfonil]-6-trifluorometil-3-piridinocarboxilato, sal de sodio (DPX-KE 459, flupirsulfúron, compárese Brighton Crop Prot. Conf. Weeds 1995, página 49),

piridilsulfonilureas, como se describieron, por ejemplo, en la DE-A 40 00 503 y DE-A 40 30 577, preferiblemente aquellos con la fórmula



en la cual

E es CH o N, preferiblemente CH,

R^{20} es yodo o $NR^{25}R^{26}$,

R^{21} es hidrógeno, halógeno, ciano, alquilo(C_1-C_3), alcoxi(C_1-C_3), haloalquilo(C_1-C_3), haloalcoxi(C_1-C_3), alquiltio(C_1-C_3), alcoxi(C_1-C_3)-alquilo(C_1-C_3), alcoxicarbonilo(C_1-C_3), mono o di(alquilo(C_1-C_3))-amino, alquilsulfinilo(C_1-C_3) o sulfonilo, SO_2-NR^xR^y o CO-NR^XR^Y, en particular hidrógeno,

R^x,R^y, independientemente uno del otro, son hidrógeno, alquilo(C_1-C_3), alquenilo(C_1-C_3), alquinilo(C_1-C_3) o juntos son $-(CH_2)_4$-, $-(CH_2)_5$- o $-(CH_2)_2$-O-$(CH_2)_2$-,

n es 0, 1, 2 o 3, preferiblemente 0 o 1,

R^{22} es hidrógeno o CH_3,

R^{23} es halógeno, alquilo(C_1-C_2), alcoxi(C_1-C_2), haloalquilo(C_1-C_2), en particular CF_3, haloalcoxi(C_1-C_2), preferiblemente $OCHF_2$ u OCH_2CF_3,

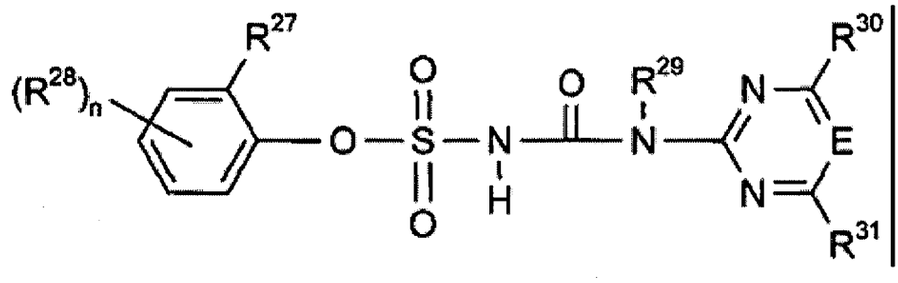
R^{24} es alquilo(C_1-C_2), haloalcoxi(C_1-C_2), preferiblemente $OCHF_2$, o alcoxi(C_1-C_2),

R^{25} es alquilo(C_1-C_4),

R^{26} es alquilsulfonil(C_1-C_4) o

R^{25} y R^{26} juntos son una cadena de la fórmula $-(CH_2)_3SO_2-$ o $-(CH_2)_4SO_2-$, por ejemplo, 3-(4,6-dimetoxipirimiden-2-il)-1-(3-N-metilsulfonil-N-metilaminopiridin-2-il)sulfonilurea, o sales de éstos;

A6) alcoxifenoxisulfonilureas, tal como se describieron, por ejemplo, en la EP-A 0 342 569, preferiblemente aquellas de la fórmula



en la cual

E es CH o N, preferiblemente CH,

R^{27} es etoxi, propoxi o isopropoxi,

R^{28} es halógeno, NO_2, CF_3, CN, alquilo(C_1-C_4), alcoxi(C_1-C_4), alquiltio(C_1-C_4), o alcoxicarbonilo(C_1-C_3), preferiblemente en la posición 6 sobre el anillo de fenilo,

n es 0, 1, 2 o 3, preferiblemente 0 o 1,

R^{29} es hidrógeno, alquilo(C_1-C_4) o alquenilo(C_3-C_4),

R^{30},R^{31}, independientemente uno del otro, son halógeno, alquilo(C_1-C_2), alcoxi(C_1-C_2), haloalquilo(C_1-C_2), haloalcoxi(C_1-C_2), o alcoxi(C_1-C_2)-alquilo(C_1-C_2), preferiblemente OCH_3 o CH_3, por ejemplo, 3-(4,6-dimetoxipirimidin-2-il)-1-(2-etoxifenoxi)sulfonilurea, o sales de éstos;

A7) imidazolilsulfonilureas, por ejemplo,
MON 37500, sulfosulfurón (compárese Brighton Crop Prot. Conf. "Weeds" 1995, página: 57), y otros derivados de sulfonilurea relacionados y mezclas de éstos;

Representantes típicos de estas sustancias activas son, entre otros, los compuestos mencionados adelante: amidosulfúron, azimsulfúron, benzulfuron-metilo, clorimuron-etilo, clorsulfúron, cinosulfúron, ciclosulfamuron, etametsulfurón-metilo, etoxisulfúron, flazasulfúron, flupirsulfurón-metilo-sodio, halosulfurón-metilo, imazosulfúron, metsulfurón-metilo, nicosulfúron, oxasulfúron, primisulfurón-metilo, prosulfúron, pirazosulfurón-etilo, rimsulfúron, sulfometuron-metilo, sulfosulfúron, tifensulfurón-metilo, triasulfúron, tribenuron-metilo, triflusulfurón-metilo, yodosulfurón-metilo y la sal de sodio de éste (WO 92/13845), mesosulfurón-metilo y la sal de sodio de éste (Agrow no. 347, Marzo 3, 2000, página 22 (PJB Publications Ltd., 2000)) y foramsulfurón y la sal de sodio de éste (Agrow no. 338, Octubre 15, 1999, página 26 (PJB Publications Ltd., 2000)).

B) Los herbicidas del tipo que consisten de los derivados de ácido fenoxifenoxi y heteroariloxifenoxicarboxílico, tales como

B1) derivados de ácido fenoxifenoxi y benciloxifenoxicarboxílico, por ejemplo, metil 2-(4-(2,4-diclorofenoxi)fenoxi)propionato (diclofop-metil),

metil 2-(4-(4-bromo-2-clorofenoxi)fenoxi)propionato
(DE-A 26 01 548)

metil 2-(4-(4-bromo-2-fluorofenoxi)fenoxi)propionato
(US-A 4,808,750),

metil 2-(4-(2-cloro-4-trifluorometilfenoxi)fenoxi)propionato
(DE-A 24 33 067),

metil 2-(4-(2-fluoro-4-trifluorometoxifenoxi)fenoxi)propionato
(US-A 4,808,750),

metil 2-(4-(2,4-diclorobencil)fenoxi)fenoxi)propionato
(DE-A 24 17 487),

etil 4-(4-(4-trifluorometilfenoxi)fenoxi)pent-2-enoato,

metil 2-(4-(4-trifluorometilfenoxi)fenoxi)propionato
(DE-A 24 33 067);

B2) derivados de ácido heteroariloxifenoxialcanocarboxílico "mononuclear", por ejemplo,

etil 2-(4-(3,5-dicloropiridil-2-oxi)fenoxi)propionato (EP-A 0 002 925),

propargil 2-(4-(3,5-dicloropiridil-2-oxi)fenoxi)propionato
(EP-A 0 003 114),

metil 2-(4-(3-cloro-5-trifluorometil-2-piridiloxi)fenoxi)propionato (EP-A 0 003 890),

etil 2-(4-(3-cloro-5-trifluorometil-2-piridiloxi)fenoxi)propionato (EP-A 0 003 890),

propargil 2-(4-(5-cloro-3-fluoro-2-piridiloxi)fenoxi)propionato (EP-A 0 191 736),

butil 2-(4-(5-trifluorometil-2-piridiloxi)fenoxi)propionato (fluazifop-butilo);

B3) derivados de ácido heteroariloxifenoxialcanocarboxílico "dinuclear" por ejemplo,

metil y etil 2-(4-(6-cloro-2-quinoxaliloxi)fenoxi)propionato (quizalofopmetilo y quizalofopetilo),

metil 2-(4-(6-fluoro-2-quinoxaliloxi)fenoxi)propionato (compárese J. Pest. Sci. Vol. 10, 61 (1985)),

isopropilidenoaminooxietil 2-(4-(6-cloro-2-quinoxaliloxi)fenoxi)-propionato (propaquizafop),

etil 2-(4-(6-clorobenzoxazol-2-iloxi)fenoxi)propionato (fenoxaprop-etilo), el isómero D(+) de éste (fenoxaprop-P-etilo) y etil 2-(4-(6-clorobenztiazol-2-iloxi)fenoxi)propionato (DE-A 26 40 730), tetrahidro-2-furilmetil 2-(4-(6-cloroquinoxaliloxi)fenoxi)propionato (EP-A 0 323 727);

C) cloroacetanilidas, por ejemplo,

N-metoximetil-2,6-dietilcloroacetanilida (alcaclor),

N-(3-metoxiprop-2-il)-2-metil-6-etilcloroacetanilida (metoalaclor),

ácido 2,6-dimetilanilida N-(3-metil-1,2,4-oxadiazol-5-ilmetil)cloroacético

N-(2,6-dimetilfenil)-N-(1-pirazolilmetil)cloroacetamida (metazaclor);

D) tiocarbamatos, por ejemplo,

S-etil N,N-dipropiltiocarbamato (EPTC),

S-etil N,N-diisobutiltiocarbamato (butilato);

E) ciclohexanodiona oximas, por ejemplo,

metil 3-(1-aliloxiiminobutil)-4-(hidroxi-6,6-dimetil-2-oxociclohex-3-enecarboxilato (aloxidim),

2-(1-etoxiiminobutil)-5-(2-etiltiopropil)-3-hidroxiciclohex-2-en-1-ona (setoxidim),

2-(1-etoxiiminobutil)-5-(2-feniltiopropil)-3-hidroxiciclohex-2-en-1-ona (cloproxidim),

2-(1-(3-cloroaliloxi)iminobutil)-5-(2-etiltiopropil)-3-hidroxiciclohex-2-en-1-ona,

2-(1-(3-cloroaliloxi)iminopropil)-5-(2-etiltiopropil)-3-hidroxiciclohex-2-en-1-ona (cletodim),

2-(1-etoxiiminobutil)-3-hidroxi-5-(tian-3-il)ciclohex-2-enona (cicloxidim),

2-(1-etoxiiminopropil)-5-(2,4,6-trimetilfenil)-3-hidroxiciclohex-2-en-1-ona (tralcoxidim);

F) imidazolinonas, por ejemplo,

metil 2-(4-isopropil-4-metil-5-oxo-2-imidazolin-2-il)-5-metilbenzoato y ácido 2-(4-isopropil-4-metil-5-oxo-2-imidazolin-2-il)-4-metilbenzoico (imazametabenz),

ácido 5-etil-2-(4-isopropil-4-metil-5-oxo-2-imidazolin-2-il)piridina-3-carboxílico (imazetapir),

ácido 2-(4-isopropil-4-metil-5-oxo-2-imidazolin-2-il)quinolina-3-carboxílico (imazaquin),

ácido 2-(4-isopropil-4-metil-5-oxo-2-imidazolin-2-il)piridina-3-carboxílico (imazapir),

ácido 5-metil-2-(4-isopropil-4-metil-5-oxo-2-imidazolin-2-il)piridina-3-carboxílico (imazetametapir);

G) derivados de triazolopirimidinasulfonamida, por ejemplo

N-(2,6-difluorofenil)-7-metil-1,2,4-triazolo[1,5-c]pirimidin-2-sulfonamida (flumetsulam),

N-(2,6-dicloro-3-metilfenil)-5,7-dimetoxi-1,2,4-triazolo[1,5-c]pirimidin-2-sulfonamida,

N-(2,6-difluorofenil)-7-fluoro-5-metoxi-1,2,4-triazolo[1,5-c]pirimidin-2-sulfonamida,

N-(2,6-dicloro-3-metilfenil)-7-cloro-5-metoxi-1,2,4-triazolo[1,5-c]pirimidin-2-sulfonamida,

N-(2-cloro-6-metoxicarbonil)-5,7-dimetil-1,2,4-triazolo[1,5-c]pirimidin-2-sulfonamida (EP-A 0 343 752, US-A 4,988,812);

H) benzoilciclohexanodionas, por ejemplo
2-(2-cloro-4-metilsulfonilbenzoil)ciclohexano-1,3-diona (SC-0051, EP-A 0 137 963),
2-(2-nitrobenzoil)-4,4-dimetilciclohexano-1,3-diona (EP-A 0 274 634),

2-(2-nitro-3-metilsulfonilbenzoil)-4,4-dimetilciclohexano-1,3-diona (WO 91/13548);

I) derivados de ácido pirimidiniloxipiridinocarboxílico o ácido pirimidiniloxibenzóico, por ejemplo,
bencil 3-(4,6-dimetoxipirimidin-2-il)oxipiridina-2-carboxilato (EP-A 0 249 707),

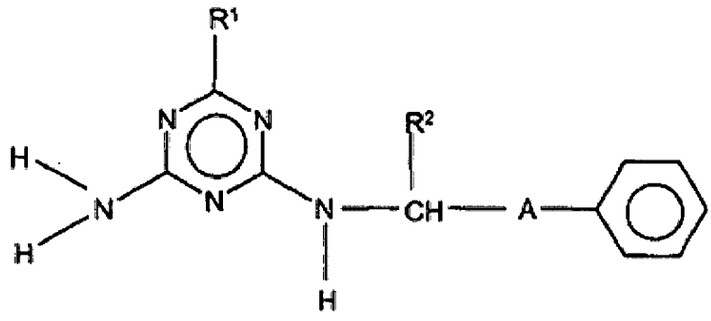
metil 3-(4,6-dimetoxipirimidin-2-il)oxipiridina-2-carboxilato (EP-A 0 249 707),

ácido 2,6-bis[(4,6-dimetoxipirimidin-2-il)oxi]benzóico (EP-A 0 321 846),

1-(etoxicarboniloxietil) 2,6-bis[(4,6-dimetoxipirimidin-2-il)oxi]-benzoato (EP-A 0 472 113);

J) ésteres S-(N-aril-N-alquilcarbamoilmetil)ditiofosfónico, tales como S-[N-(4-clorofenil)-N-isopropilcarbamoilmetil]-O,O-dimetil ditiofosfato (anilofos).

K) alquilacinas, por ejemplo como se describe en la WO-A 97/08156, WO-A-97/31904, DE-A-19826670, WO-A-98/15536, WO-A-98/15537, WO-A-98/15538, WO-A-98/15539 y también DE-A-19828519, WO-A-98/34925, WO-A-98/42684, WO-A-99/18100, WO-A-99/19309, WO-A-99/37627 y WO-A-99/65882, preferiblemente aquellas de la fórmula (K)



(K)

en la cual

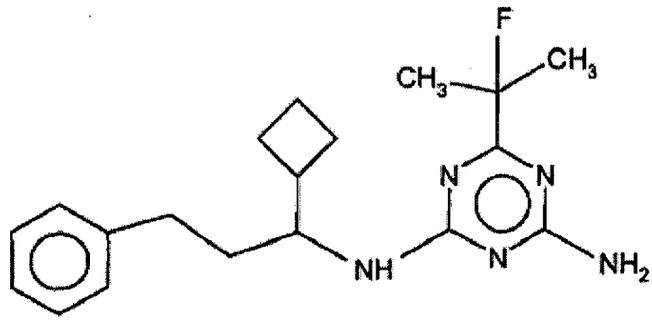
R^1 es alquilo(C_1-C_4) o haloalquilo(C_1-C_4);

R^2 es alquilo(C_1-C_4), cicloalquilo(C_3-C_6) o cicloalquilo(C_3-C_6)-alquilo(C_1-C_4) y

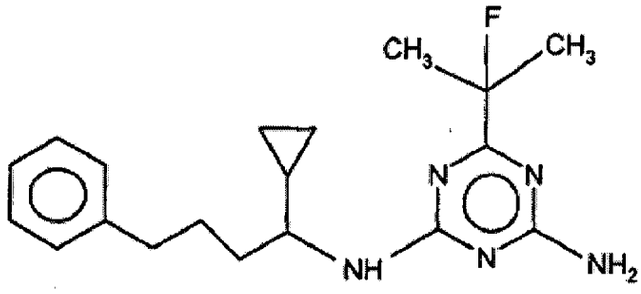
A es $-CH_2-$, $-CH_2-CH_2-$, $-CH_2-CH_2-CH_2-$, -O-, $-CH_2-CH_2-O-$, $-CH_2-CH_2-CH_2-O-$,

Particularmente de manera preferible aquellos de las fórmulas K1-K7

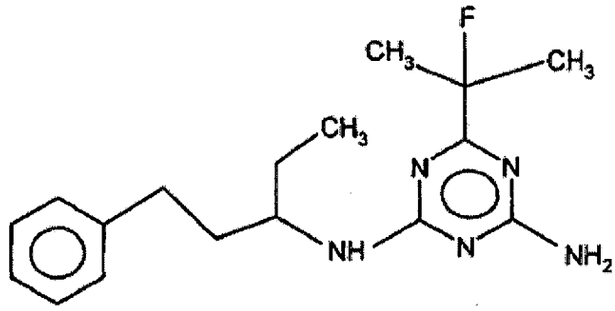
(K1)



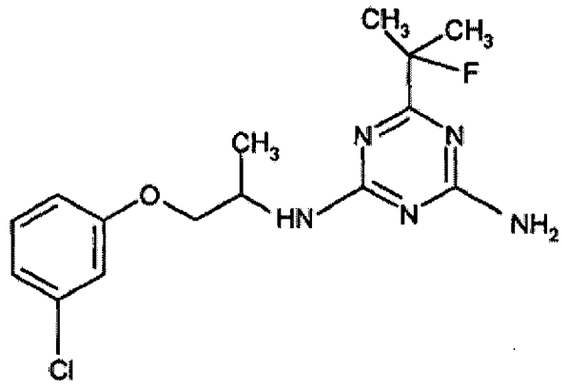
(K2)



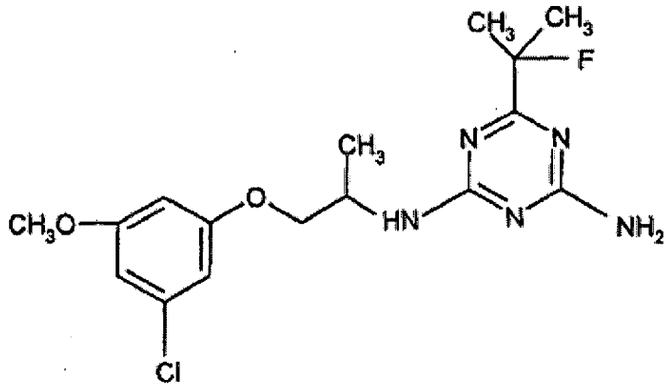
(K3)



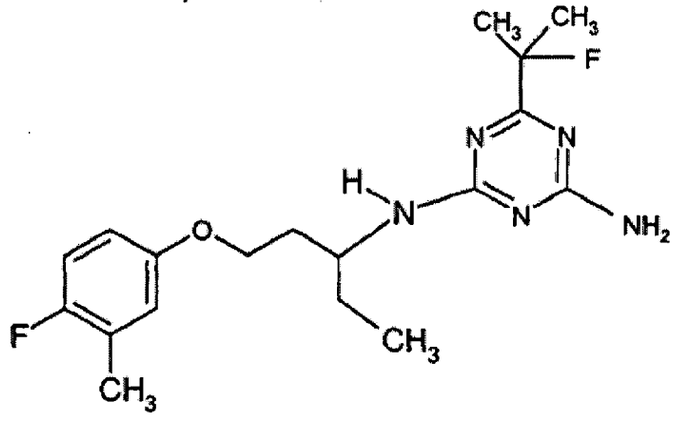
(K4)



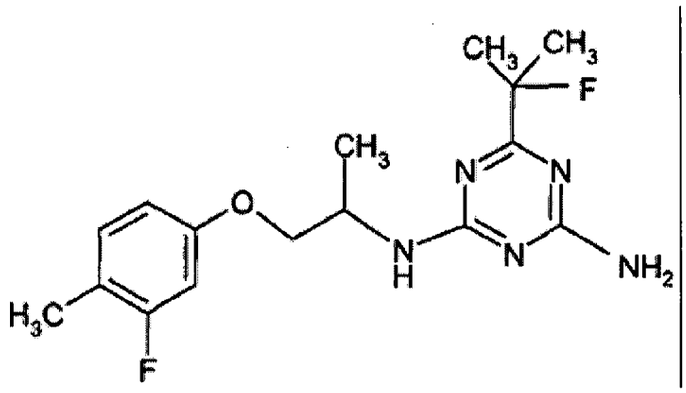
(K5)



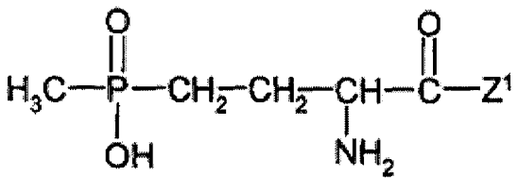
(K6)



(K7)



L) los herbicidas que contienen fósforo, por ejemplo uno o más compuestos de la fórmula (IV) o derivados de éstos, tales como sales,



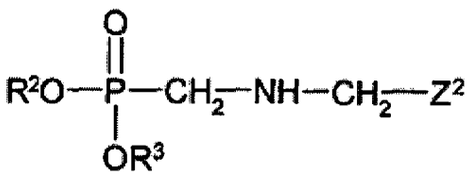
(IV)

en la cual

Z^1 es un radical de la fórmula –OM, -NHCH(CH_3)CONHCH(CH_3)CO_2M o –NHCH(CH_3)CONHCH[$CH_2CH(CH_3)_2$]CO_2M y

M es H o un catión formador de sal,

y/o uno o más compuestos de la fórmula (V) o derivados de éstos, tales como las sales,



(V)

en la cual

Z^2 es un radical de la fórmula CN o CO_2R^1, en la cual R^1 es Q o un catión formador de sal y Q es H, alquilo, alquenilo, alcoxialquilo o ariloC_6-C_{10}, que es no sustituido o sustituido y preferiblemente no sustituido o sustituido por uno o más radicales seleccionados del grupo que consiste de alquilo, alcoxi, halógeno, CF_3, NO_2, y CN, y

R^2, R^3, en cada caso independientemente uno del otro, son H, alquilo, ariloC_6-C_{10}, que es no sustituido o sustituido y preferiblemente no sustituido o sustituido por uno o más radicales seleccionados del grupo que consiste de alquilo, alcoxi, halógeno, CF_3, NO_2 y CN, o bifenilo o un catión formador de sal.

Ejemplos de sustancias activas de las fórmulas (IV) y (V) son los siguientes:

- glufosinato y la sal de amonio de éste en forma racémica, es decir, ácido 2-amino-4-[hidroxi(metil)fosfinoil]butanóico o la sal de amonio de éste,
- el enantiómero L de glufosinato y la sal de amonio de éste;
- bilanafos/bialafos, es decir, L-2-amino-4-[hidroxi(metil)fosfinoil]-butanoil-L-alaninil-L-alanina y la sal de sodio de éste,
- glifosato.

M) carbamatos, por ejemplo, asulam, carbetamida, clorofam y profam;

N) benzofuranos, por ejemplo, benfuresato y etofumesato;

O) fitohormonas;

P) auxinas y análogos de auxina, por ejemplo, ácido 4-indol-3-butírico, ácido indol-3-acético, ácido 1-naftilacético, ácido 2-(1-naftil)acetamida y 2-naftiloxiacético;

Q) zitoquininas, por ejemplo, citoquinina, quinetina y 6-bencilaminopurina;

R) giberelinas, por ejemplo ácido giberélico, giberelina A4 y A7;

S) ácido abscisico y derivados de éste;

T) precursores de etileno, por ejemplo, etefon;

U) herbicidas seleccionados del grupo que consiste de inhibidores sintetasa de ácido graso;

V) ureas, por ejemplo, clorotoluron, dimefúron, diuron, fluometuron, isoproturon, isouron, carbutilato, linuron, metabenztiazuron, metobenzuron, metoxuron, monolinuron, neburon, sidurón y tebutiurón y

W) metamitron.

X) hidroxibenzonitrilos, por ejemplo tales como bromoxinil e ioxinil y sales y ésteres de éstos, tales como bromoxinil octanoato e ioxinil octanoato.

Las sustancias agroquímicas activas también pueden ser reguladores del crecimiento. Ejemplos de éstos son etefon, tributos, ciclanilida, y tidiazuron.

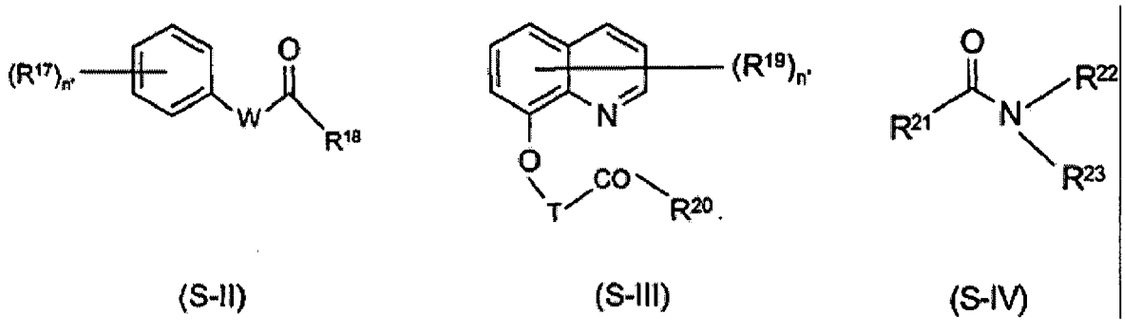
Los herbicidas (reguladores del crecimiento de plantas) de los grupos A a X se describen, por ejemplo, en los documentos mencionados anteriormente en cada caso y/o en "The Pesticide Manual", 12th edition (2000) to 14th edition (2006), The British Crop Protection Council, "Agricultural Chemicals Book II – Herbicides – ", by W.T. Thompson, Thompson Publications, Fresno CA, USA 1990 and "Farm Chemicals Handbook '90", Meister Publishing Company, Willoughby OH, USA, 1990.

87

Aseguradores

Ejemplos de aseguradores son, entre otros:

a) Compuestos de las fórmulas (S-II) a (S-IV).



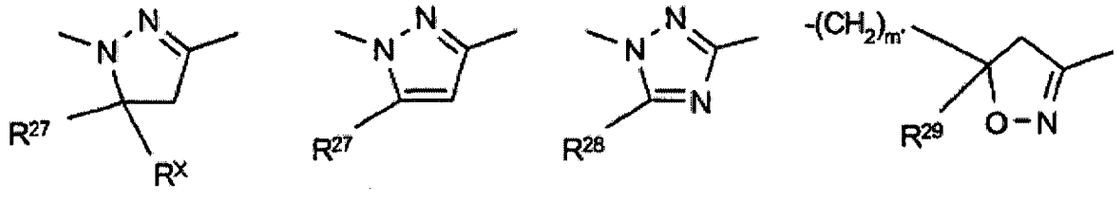
(S-II) (S-III) (S-IV)

los símbolos e índices que tienen los siguientes significados:

n' es un número natural de 0 a 5, preferiblemente de 0 a 3;

T es una cadena de alcanodiilo(C_1 o C_2) el cual es no sustituido o sustituido por uno o dos radicales alquilo(C_1-C_4) o por [alcoxi(C_1-C_3)]carbonilo;

W es un radical heterocíclico divalente no sustituido o sustituido seleccionado del grupo que consiste de heterociclos parcialmente insaturados o aromáticos que tienen un anillo de cinco miembros y 1 a 3 heteroátomos en el anillo del tipo N u O, por lo menos un átomo de N y no más de un átomo de O están presentes en el anillo, preferiblemente un radical seleccionado del grupo que consiste de (W1) a (W4),



(W1) (W2) (W3) (W4)

m' es 0 o 1;

R^{17}, R^{19} son idénticos o diferentes y son halógeno, alquilo(C_1-C_4), alcoxi(C_1-C_4), nitro o haloalquilo(C_1-C_4);

R^{18}, R^{20} son idénticos o diferentes y son OR^{24}, SR^{24} o $NR^{24}R^{25}$ o un heterociclo de 3 a 7 miembros saturado o insaturado que tiene por lo menos un átomo de N y hasta 3 heteroátomos, preferiblemente seleccionados del grupo que consiste de O y S, que está ligado por vía de un átomo N al grupo carbonilo en (S-II) o (S-III) y es no sustituido o sustituido por los radicales seleccionados en el grupo que consiste de alquilo(C_1-C_4), alcoxi(C_1-C_4) o fenilo opcionalmente sustituido, preferiblemente un radical de fórmula OR^{24}, NHR^{25} o $N(CH_3)_2$, en particular de la fórmula OR^{24};

R^{24} es hidrógeno o un radical hidrocarburo alifático no sustituido o sustituido, preferiblemente que tiene en conjunto 1 a 18 átomos de carbono;

R^{25} es hidrógeno, alquilo(C_1-C_4), alcoxi(C_1-C_4) o fenilo sustituido o no sustituido;

R^x es H, alquilo(C_1-C_8), (haloalquilo)C_1-C_8, alcoxi(C_1-C_4)alquilo(C_1-C_8), ciano o $COOR^{26}$, en el cual R^{26} es hidrógeno, alquilo(C_1-C_8), haloalquilo(C_1-C_8), alcoxi(C_1-C_4)-alquilo(C_1-C_4), hidroxialquilo(C_1-C_6), cicloalquilo(C_3-C_{12}) o trialquilsililo(C_1-C_4);

R^{27}, R^{28}, R^{29} son idénticos o diferentes y son hidrógeno, alquilo(C_1-C_8), haloalquilo(C_1-C_8), cicloalquilo(C_3-C_{12}) o fenilo sustituido o no sustituido;

R^{21} es alquilo(C_1-C_4), haloalquilo(C_1-C_4), alquenilo(C_2-C_4), haloalquenilo(C_2-C_4), cicloalquilo(C_3-C_7), preferiblemente diclorometilo;

R^{22}, R^{23} son idénticos o diferentes y son hidrógeno, alquilo(C_1-C_4), alquenilo(C_2-C_4), alquinilo(C_2-C_4), haloalquilo(C_1-C_4), haloalquenilo(C_2-C_4), alquilbarbamoilo(C_1-C_4)alquilo(C_1-C_4), alquenilcarbamoilo(C_2-C_4)-alquilo(C_1-C_4), alcoxi(C_1-C_4)alquilo(C_1-C_4), dioxolanil-alquilo(C_1-C_4),

tiazolilo, furilo, furialquilo, tienilo, piperidilo, fenilo sustituido o no sustituido, o R^{22} y R^{23} forman juntos un anillo heterocíclico sustituido o no sustituido, preferiblemente una oxazolidina, tiazolidina, piperidina, morfolino, hexahidropirimidina o un anillo de benzoxazina;

Preferiblemente aseguradores de los siguientes subgrupos de compuestos de las fórmulas (S-II) a (S-IV):

- los compuestos del tipo que consiste de ácido diclorofenilpirazolina-3-carboxílico (es decir, de la fórmula (S-II), en la cual W= (W1) y $(R^{17})_{n'}$ = 2,4-Cl_2, preferiblemente los compuestos tales como etil 1-(2,4-diclorofenil)-5-(etoxicarbonil)-5-metil-2-pirazolina-3-carboxilato (II-1, mefenpir-dietil), mefenpir-dimetilo y mefenpir (II-0), y los compuestos relacionados, como se describe en la WO-A-91/07874;
- derivados de ácido diclorofenilpirazolocarboxílico (es decir, de la fórmula (S-II), en la cual W es (W2) y $(R^{17})_{n'}$ es 2,4-Cl_2), preferiblemente los compuestos tal como etil 1-(2,4-diclorofenil)-5-metilpirazol-3-carboxilato (II-2), etil 1-(2,4-diclorofenil)-5-isopropilpirazol-3-carboxilato (II-3), etil 1-(2,4-diclorofenil)-5-(1,1-dimetiletil)pirazol-3-carboxilato (II-4), etil 1-(2,4-diclorofenil)-5-fenilpirazol-3-carboxilato (II-5) y compuestos relacionados como se describe en la EP-A-0333131 y EP-A-0269806;
- los compuestos del tipo que consiste de ácido triazolocarboxílico (es decir, de la fórmula (S-II), en la cual W es (W3) y $(R^{17})_{n'}$ es 2,4-Cl_2, preferiblemente los compuestos tal como fenclorazol-etil, es decir, etil 1-(2,4-diclorofenil)-5-triclorometil-(1H)-1,2,4-triazolo-3-carboxilato (II-6), y compuestos relacionados (compárese, EP-A-0174562 y EP-A-0346620);
- los compuestos del tipo que consiste de ácido 5-bencil o 5-fenil-2-isoxazolina-3-carboxílico o de ácido 5,5-difenil-2-isoxazolina-3-carboxílico, tal como isoxadifen (II-12), (en el cual W es (W4)), preferiblemente los

compuestos tales como etil 5-(2,4-diclorobencil)-2-isoxazolina-3-carboxilato (II-7) o etil 5-fenil-2-isoxazolina-3-carboxilato (II-8) y compuestos relacionados como se describió en la WO-A-91/08202, o etil 5,5-difenil-2-isoxazolinocarboxilato (II-9, isoxadifen-etilo) o n-propilo 5,5-difenil-2-isoxazolinocarboxilato (II-10) o etil 5-(4-fluorofenil)-5-(fenil-2-isoxazolino-3-carboxilato (II-11), como se describió en la WO-A-95/07897.

- los compuestos del tipo que consisten de ácido 8-quinolinoxiacético, por ejemplo aquellos de la fórmula (S-III), en el cual $(R^{19})_{n'}$ es 5-Cl, R^{20} es OR^{24} y T es CH_2, preferiblemente los compuestos 1-metilhexil (5-cloro-8-quinolinoxi)acetato (III-1, cloquintocet-mexil), 1,3-dimetilbut-1-il(5-cloro-8-quinolinoxi)acetato (III-2), 4-alliloxibutil (5-cloro-8-quinolinoxi)acetato (III-3), 1-alliloxiprop-2-il (5-cloro-8-quinolinoxi)-acetato (III-4), etil (5-cloro-8-quinolinoxi)acetato (III-5), metil (5-cloro-8-quinolinoxi)acetato (III-6), alil (5-cloro-8-quinolinoxi)acetato (III-7), 2-(2-propilidenoiminoxi)-1-etil (5-cloro-8-quinolinoxi)acetato (III-8), 2-oxoprop-1-il (5-cloro-8-quinolinoxi)acetato (III-9), ácido (5- cloro-8-quinolinoxi)acetato (III-10) y las sales de éstos, como se describió, por ejemplo, en la WO-A-02/34048, y compuestos relacionados como se describieron en la EP-A-0860750, EP-A-0094349 y EP-A-0191736 o EP-A-0492366.
- los compuestos del tipo que consisten de ácido (5-cloro-8-quinolinoxi)malónico es decir, de la fórmula (S-III), en la cual $(R^{19})_{n'}$ es 5-Cl, R^{20} es OR^{24} y T es –CH(COO-alquilo)-, preferiblemente los compuestos dietilo (5-cloro-8-quinolinoxi)malonato (III-11), dialil (5-cloro-8-quinolinoxi)malonato, metil etil (5-cloro-8-quinolinoxi)malonato y compuestos relacionados como se describió en la EP-A-0582198.
- los compuestos del tipo que consiste de dicloroacetamidas, es decir, de la fórmula (S-IV), preferiblemente: N,N-dialin-2,2-dicloroacetamida (diclormid

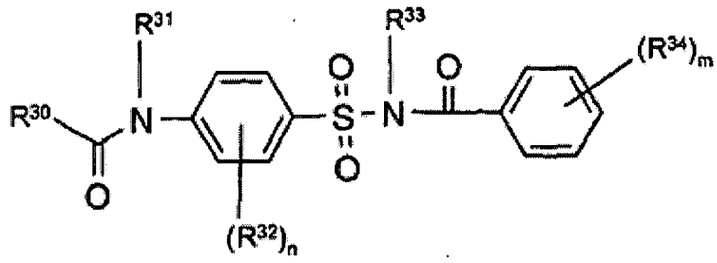
(IV-1), de la US 4,137,070), 4-dicloroacetil-3,4-dihidro-3-metil-2H-1,4-benzoxazina (IV-2, benoxacor, de la EP 0149974), N1,N2-dialil-N2-dicloroacetilglicinamida (DKA-24 (IV-3), de la HU 2143821), 4-dicloroacetil-1-oxa-4-azaspiro[4,5]decano (AD-67), 2,2-dicloro-N-(1,3-dioxolan-2-ilmetil)-N-(2-propenil)acetamida (PPG-1292), 3-dicloroacetil-2,2,5-trimetiloxazolidina (R-29148, IV-4), 3-dicloroacetil-2,2-dimetil-5-feniloxazolidina, 3-dicloroacetil-2,2-dimetil-5-(2-tienil)oxazolidina, 3-dicloroacetil-5-(2-furanil)-2,2-dimetiloxazolidina, (furilazol (IV-5), MON 13900), 1-dicloroacetilhexahidro-3,3,8a-trimetilpirrolo[1,2-a]pirimidin-6(2H)-ona (diciclonon, BAS 145138),

b) uno o más compuestos del grupo:

anhídrido 1,8-naftálico, metil difenilmetoxiacetato, 1-(2-clorobencil)-3-(1-metil-1-feniletil)urea (cumiluron), O,O-dietil S-2-etiltioetil fosforoditioato (disulfoton), 4-clorofenilmetilcarbamato (mefenato), O,O-dietil-O-fenil fosforotioato (dietolato), ácido 4-carboxi-3,4-dihidro-2H-1-benzopiran-4-acético (CL-304415, CAS reg. no.: 31541-57-8), cianometoxiimino(fenil)-acetonitrilo (ciometrinil), 1,3-dioxolan-2-ilmetoxiimino(fenil)acetonitrilo (oxabetrinil), 4'-cloro-2,2,2-trifluoroacetofenona O-1,3-dioxolan-2-ilmetiloxima (fluoxofenim), 4,6-dicloro-2-fenilpirimidina (fenclorim), bencil-2-cloro-4-trifluorometil-1,3-tiazol-5-carboxilato (flurazol), 2-diclorometil-2-metil-1,3-dioxolano (MG-191), N-(4-metilfenil)-N'-(1-metil-1-feniletil)urea (dymron), ácido (2,4-diclorofenoxi)acético (2,4-D), ácido (4-clorofenoxi)acético, ácido (R,S)-2-(4-cloro-o-toliloxi)-propiónico (mecoprop), ácido 4-(2,4-diclorofenoxi)butírico (2,4-DB), ácido (4-cloro-o-toliloxi)acético (MCPA), ácido 4-(4-cloro-o-toliloxi)butírico, ácido 4-(4-clorofenoxi)butírico, ácido 3,6-dicloro-2-metoxibenzóico (dicamba), 1-(etoxicarbonil)etil 3,6-dicloro-2-metoxibenzoato (lactidiclor) y las sales y los ésteres de éstos, preferiblemente (C_1-C_8);

92

c) N-acilsulfonamidas de la fórmula (S-V) y sus sales,



(S-V)

en la cual

R^{30} es hidrógeno, un radical hidrocarburo, un radical hidrocarburo-oxi, un radical hidrocarburo-tiol o un radical heterociclilo que está preferiblemente unido por vía de un átomo de carbono, cada uno de los últimos 4 radicales mencionados está sustituido o no sustituido por uno o más radicales idénticos o diferentes del grupo que consiste de halógeno, ciano, nitro, amino, hidroxilo, carboxilo, formilo, carbonamida, sulfonamida y los radicales de la fórmula $-Z^a-R^a$,

cada grupo funcional hidrocarburo tiene preferiblemente 1 a 20 átomos de carbono y un radical que contiene carbono R^{30}, incluyendo sustituyentes, teniendo preferiblemente 1 a 30 átomos de carbono;

R^{31} es hidrógeno o alquilo(C_1-C_4), preferiblemente hidrógeno, o

R^{30} y R^{31}, junto con el grupo de la fórmula –CO-N-, que forma el radical de un anillo saturado o insaturado de 3 a 8 mimenbros;

R^{32} son idénticos o diferentes y son halógeno, ciano, nitro, amino, hidroxilo, carboxilo, formilo, $CONH_2$, SO_2NH_2 o un radical de la fórmula $-Z^b-R^b$;

R^{33} es hidrógeno o alquilo(C_1-C_4), preferiblemente H;

R^{34} son idénticos o diferentes y son halógeno, ciano, nitro, amino, hidroxilo, carboxilo, CHO, $CONH_2$, SO_2NH_2, o un radical de la fórmula $-Z^c-R^c$;

R^a es un radical hidrocarburo o un radical heterociclilo, cada uno de los dos últimos radicales mencionados es no sustituido o sustituido por uno o más radicales idénticos o diferentes del grupo que consiste de halógeno, ciano, nitro, amino, hidroxilo, mono, y di[alquil(C_1-C_4)]amino, o un radical alquilo en el cual una pluralidad de grupos no vecinos CH_2, preferiblemente 2 o 3 grupos no vecinos CH_2, se reemplazan en cada caso por un átomo de oxígeno; y

R^b, R^c son idénticos o diferentes y son un radical hidrocarburo o un radical heterociclilo, cada uno de los dos últimos radicales mencionados es no sustituido o sustituido por uno o más radicales idénticos o diferentes del grupo que consiste de halógeno, ciano, nitro, amino, hidroxilo, fosforilo, halo-alcoxi(C_1-C_4), mono y di[alquil(C_1-C_4)]amino, o un radical alquilo en el cual una pluralidad de grupos CH_2 no vecinos, preferiblemente 2 o 3 grupos CH_2 no vecinos se reemplazan en cada caso por un átomo de oxígeno;

Z^a es un grupo divalente de la fórmula –O-, -S-, -CO-, -CS-, -CO-O-, -CO-S-, -O-CO-, -S-CO-, -SO-, -SO_2-, -NR*-, -CO-NR*-, -NR*-CO-, -SO_2-NR*-, o –NR*-SO_2-, el enlace a mano derecha del respectivo grupo divalente es el enlace al radical R^a, y R* en los 5 últimos radicales mencionados, independientemente uno del otro, siendo en cada caso H, alquilo(C_1-C_4) o halo-alquilo(C_1-C_4);

Z^b, Z^c independientemente uno del otro, son un enlace directo o un grupo divalente de la fórmula –O-, -S-, -CO-, -CS-, -CO-O-, -CO-S-, -O-CO-, -S-CO-, -SO-, -SO_2-, -NR*-, -SO_2-NR*-, -NR*-SO_2-, -CO-NR*- o –NR*-CO-, el enlace a mano derecha del respectivo grupo divalente es el enlace del radical R^b o R^c, y R* en los 5 últimos radicales mencionados, independientemente uno del otro, , siendo en cada caso H, alquilo(C_1-C_4) o halo-alquilo(C_1-C_4);

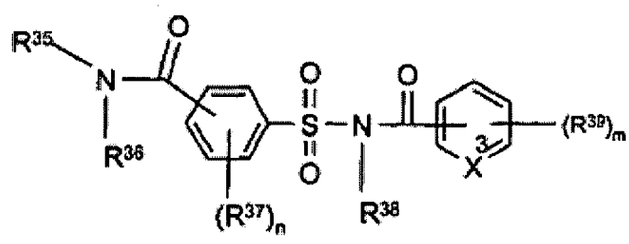
n es un entero de 0 a 4, preferiblemente 0, 1 o 2, en particular 0 o 1, y

m es un entero de 0 a 5, preferiblemente 0, 1, 2 o 3, en particular 0, 1 o 2;

preferiblemente los aseguradores de los compuestos de fórmula (S-V), en el cual

- R^{30} es H_3C-O-CH_2-, R^{31} es R^{33} es H, R^{34} es 2-OMe (V-1),
- R^{30} es H_3C-O-CH_2-, R^{31} es R^{33} es H, R^{34} es 2-OMe-5-Cl (V-2),
- R^{30} es ciclopropilo, R^{31} es R^{33} es H, R^{34} es 2-OMe (V-3),
- R^{30} es ciclopropilo, R^{31} es R^{33} es H, R^{34} es 2-OMe-5-Cl (V-4),
- R^{30} es ciclopropilo, R^{31} es R^{33} es H, R^{34} es 2-OMe (V-5),
- R^{30} es terc-butilo, R^{31} es R^{33} es H, R^{34} es 2-OMe (V-6).

d) Acilsulfamoilbenzamidas de la fórmula (S-VI), opcionalmente también en forma de sal,



(S-VI)

en la cual

X^3 es CH o N;

R^{35} es hidrógeno, heterociclilo o un radical hidrocarburo, los dos últimos radicales mencionados siendo opcionalmente sustituidos por uno o más, radicales idénticos o diferentes seleccionados del grupo que consiste de halógeno, ciano, nitro, amino, hidroxilo, carboxilo, CHO, $CONH_2$, SO_2NH_2 y Z^a-R^a;

R^{36} es hidrógeno, hidroxilo, alquilo(C_1-C_6), alquenilo(C_2-C_6), alquinilo(C_2-C_6), alcoxi(C_1-C_6), alqueniloxi(C_2-C_6), los cinco últimos radicales mencionados siendo opcionalmente sustituidos por uno o más, radicales idénticos o diferentes seleccionados del grupo que consiste de halógeno, hidroxilo, alquilo(C_1-C_4), alcoxi(C_1-C_4) y alquiltio(C_1-C_4), o

R^{35} y R^{36}, juntos con el átomo de nitrógeno que llevan, son un anillo saturado o insaturado de 3 a 8 miembros;

R^{37} es halógeno, ciano, nitro, amino, hidroxilo, carboxilo, CHO, $CONH_2$, SO_2NH_2 o Z^b-R^b;

R^{38} es hidrógeno, alquilo(C_1-C_4), alquenilo(C_2-C_4) o alquinilo(C_2-C_4);

R^{39} es halógeno, ciano, nitro, amino, hidroxilo, carboxilo, fosforilo, CHO, $CONH_2$, SO_2NH_2 o Z^c-R^c;

R^a es un radical alquilo(C_2-C_{20}) cuya cadena de carbono se interrumpe una vez o varias veces por átomos de oxígeno, un radical heterociclilo o uno hidrocarburo, los dos últimos radicales mencionados siendo opcionalmente sustituidos por uno o más, radicales idénticos o diferentes seleccionados del grupo que consiste de halógeno, ciano, nitro, amino, hidroxilo, mono y di[alquilo(C_1-C_4)]amino;

R^b, R^c son idénticos o diferentes y son un radical alquilo(C_2-C_{20}) cuya cadena de carbono se interrumpe una vez o varias veces por átomos de oxígeno, heterociclilo o un radical hidrocarburo, los dos últimos radicales mencionados opcionalmente estando sustituidos por uno o más, radicales idénticos o diferentes seleccionados del grupo que consiste de halógeno, ciano, nitro, amino, hidroxilo, fosforilo, haloalcoxi(C_1-C_4), mono y di[alquilo(C_1-C_4)]amino;

Z^a es una unidad divalente seleccionada del grupo que consiste de O, S, CO, CS, C(O)O, C(O)S, SO, SO_2, NR^d, $C(O)NR^d$ o SO_2NR^d;

Z^b, Z^c son idénticos o diferentes y son un enlace directo a una unidad divalente seleccionada del grupo que consiste de de O, S, CO, CS, C(O)O, C(O)S, SO, SO_2, NR^d, SO_2NR^d o $C(O)NR^d$;

R^d es hidrógeno, alquilo(C_1-C_4), o haloalquilo(C_1-C_4);

n es un entero de 0 a 4, y

m es un entero de 0 a 5 donde X es CH y es un entero de 0 a 4 donde X es N;

preferiblemente los aseguradores de los compuestos de fórmula (S-VI), en la cual

X^3 es CH;

R^{35} es hidrógeno, alquilo(C_1-C_6), cicloalquilo(C_3-C_6), alquenilo(C_2-C_6), cicloalquenilo(C_5-C_6), fenilo o heterociclilo de 3 a 6 miembros que tiene hasta 3 hetero-átomos seleccionados del grupo que consiste de nitrógeno, oxífeno y azufre, los seis últimos radicales mencionados opcionalmente estando sustituidos por uno o más, sustituyentes idénticos o diferentes seleccionados del grupo que consiste de halógeno, alcoxi(C_1-C_6), haloalcoxi(C_1-C_6), alquilsulfinilo(C_1-C_2), alquilsulfonilo(C_1-C_2), cicloalquilo(C_3-C_6), alcoxicarbonilo(C_1-C_4), alquilcarbonilo(C_1-C_4), y fenilo y, en el caso de los radicales cíclicos, también alquilo(C_1-C_4) y haloalquilo(C_1-C_4);

R^{36} es hidrógeno, alquilo(C_1-C_6), alquenilo(C_2-C_6), alquinilo(C_2-C_6), los tres últimos radicales mencionados siendo opcionalmente sustituidos por uno o más, sustituyentes idénticos o diferentes seleccionados del grupo que consiste de halógeno, hidroxilo, alquilo(C_1-C_4), alcoxi(C_1-C_4) y alquiltio(C_1-C_4);

R^{37} es halógeno, haloalquilo(C_1-C_4), haloalcoxi(C_1-C_4), nitro, alquilo(C_1-C_4), alcoxi(C_1-C_4), alquilsulfonilo(C_1-C_4), alcoxicarbonilo(C_1-C_4), o alquilcarbonilo (C_1-C_4);

R^{38} es hidrógeno;

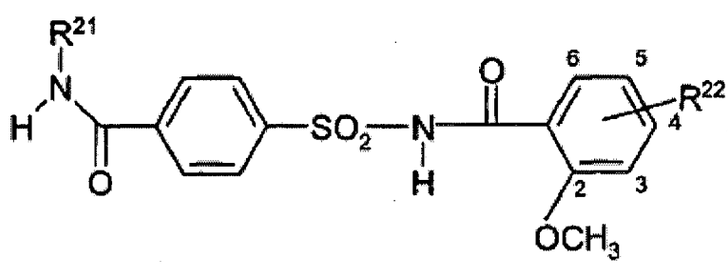
R^{39} es halógeno, nitro, alquilo(C_1-C_4), haloalquilo(C_1-C_4), haloalcoxi(C_1-C_4), cicloalquilo(C_3-C_6), fenilo, alcoxi(C_1-C_4), ciano, alquiltio(C_1-C_4),

alquilsulfinilo(C_1-C_4), alquilsulfonilo(C_1-C_4), alcoxicarbonilo(C_1-C_4) o alquilcarbonilo(C_1-C_4);

n es un 0, 1 o 2 y

m es 1 o 2.

En particular, los compuestos del tipo que consisten de las acilsulfamoilbenzamidas de la siguiente fórmula (S-VII), que se describen, por ejemplo, en la WO-A-99/16744,



(S-VII)

en la cual

R^{21} es ciclopropilo y R^{22} es H (S3-1 = 4-ciclopropilaminocarbonil-N-(2-metoxibenzoil)bencenosulfonamida; ciprosulfamida);

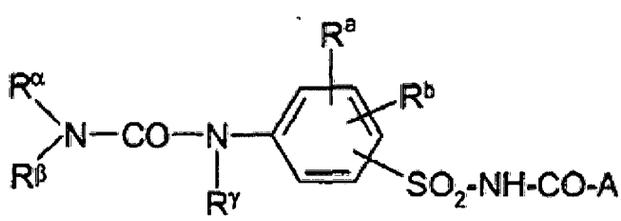
R^{21} es ciclopropilo y R^{22} es 5-Cl (S3-2),

R^{21} es etilo y R^{22} es H (S3-3),

R^{21} es isopropilo y R^{22} es 5-Cl (S3-4) y

R^{21} es isopropilo y R^{22} es H (S3-5 = 4-isopropilaminocarbonil-N-(2-metoxibenzoil)bencenosulfonamida);

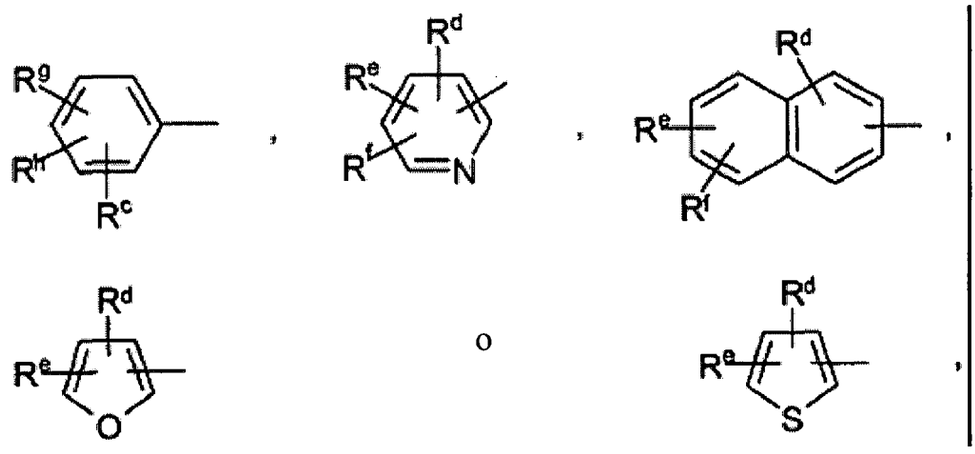
e) los compuestos del tipo que consisten de las N-acilsulfamoilfenilureas de la fórmula (S-VIII), que se describen, por ejemplo, en la EP-A-365484,



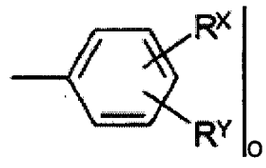
(S-VIII)

en la cual

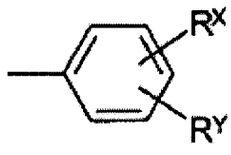
A es un radical seleccionado del grupo que consiste de



R^{α} y R^{β}, independientemente uno del otro, son hidrógeno, alquiloC_1-C_8, cicloalquiloC_3-C_8, alqueniloC_3-C_6, alquiniloC_3-C_6,



o alcoxiC_1-C_4 sustituido por alcoxiC_1-C_4 o por



, o

R^{α} y R^{β} juntos son un puente de alquilenoC_4-C_6 o un puente de alquilenoC_4-C_6 interrumpido por oxígeno, azufre, SO, SO_2, NH o –N(alquiloC_1-C_4)-,

R^{γ} es hidrógeno o alquiloC_1-C_4,

R^a y R^b, independientemente uno del otro, son hidrógeno, halógeno, ciano, nitro, trifluorometilo, alquiloC_1-C_4, alcoxiC_1-C_4, alquiltioC_1-C_4, alquilsulfiniloC_1-C_4, alquilsulfoniloC_1-C_4, -COOR^j, -CONR^{k}R^m, -COR^n, -SO_2NR^{k}R^m o –OSO_2-alquuiloC_1-C_4, o R^a y R^b juntos son un puente de alquilenoC_3-C_4 que se puede sustituir por halógeno o alquiloC_1-C_4, o un puente de alquenilenoC_3-

C_4, que se puede sustituir por halógeno o alquiloC_1-C_4, o un puente de alcadienilenoC_4, que se puede sustituir por halógeno o alquiloC_1-C_4,

R^g y R^h, independientemente uno del otro, son hidrógeno, halógeno, alquiloC_1-C_4, trifluorometilo, metoxi, metiltio o $-COOR^j$,

R^c es hidrógeno, halógeno, alquiloC_1-C_4 o metoxi.

R^d es hidrógeno, halógeno, nitro, alquiloC_1-C_4, alcoxiC_1-C_4, alquiltioC_1-C_4, alquilsulfiniloC_1-C_4, alquilsulfoniloC_1-C_4, $-COOR^j$ o $-CONR^kR^m$,

R^e es hidrógeno, halógeno, alquiloC_1-C_4, $-COOR^j$, trifluorometilo o metoxi, o R^d y R^e juntos son un puente de alquilenoC_3-C_4,

R^f es hidrógeno, halógeno o alquiloC_1-C_4,

R^x y R^y, independientemente uno del otro, son hidrógeno, halógeno, alquiloC_1-C_4, alcoxiC_1-C_4, alquiltioC_1-C_4, $-COOR^4$, trifluorometilo, nitro o ciano,

R^j, R^k y R^m, independientemente uno del otro, son hidrógeno o alquiloC_1-C_4,

R^k y R^m juntos son un puente de alquilenoC_4-C_6, o un puente de alquilenoC_4-C_6 interrumpido por oxígeno, NH o $-N$(alquiloC_1-C_4)-, y

R^n es alquiloC_1-C_4, fenilo o fenilo sustituido por halógeno, alquiloC_1-C_4, metoxi, nitro o trifluorometilo;

preferiblemente los aseguradores de la fórmula (S-VIII) son

1-[4-(N-2-metoxibenzoilsulfamoil)fenil]-3-metilurea,

1-[4-(N-2-metoxibenzoilsulfamoil)fenil]-3,3-dimetilurea,

1-[4-(N-4,5-dimetilbenzoilsulfamoil)fenil]-3-metilurea,

1-[4-(N-naftoilsulfamoil)fenil]-3,3-dimetilurea,

que incluye los estereoisómeros y las sales de costumbre en agricultura.

A menos que se defina de otra manera específicamente, en general las siguientes definiciones aplican a los radicales de las fórmulas (S-II) a (S-VIII).

Los radicales alquilo, alcoxi, haloalquilo, haloalcoxi, alquilamino y alquiltio y los correspondientes radicales insaturados y/o sustituidos pueden ser en cada caso de cadena recta o ramificada en el esqueleto de carbono.

Los radicales alquilo, también en significados de combinación, tal como alcoxi, haloalquilo, etc., preferiblemente tienen de 1 a 4 átomos de carbono y son, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo o isopropilo, n-butilo, isobutilo, terc-butilo o 2-butilo. Los radicales alquenilo y alquinilo tienen los significados de los posibles radicales insaturados que corresponden a los radicales alquilo; alquenilo es, por ejemplo, alilo, 1-metilprop-2-en-1-ilo, 2-metilprop-2-en-1-ilo, but-2-en-1-ilo, but-3-en-1-ilo, 1-metilbut-3-en-1-ilo y 1-metilbut-2-en-1-ilo. Alquinilo es, por ejemplo, propargilo, but-2-in-1-ilo, but-3-in-1-ilo, 1-metilbut-3-in-1-ilo.

"Alquilo(C_1-C_4)" es la notación abreviada para alquilo que tiene 1 a 4 átomos de carbono; lo mismo aplica a las otras definiciones generales de los radicales que tienen rangos establecidos entre paréntesis para el posible número de átomos de carbono.

Cicloalquilo es preferiblemente un radical alquilo cíclico que tiene 3 a 8, preferiblemente 3 a 7, particularmente preferiblemente 3 a 6, átomos de carbono, por ejemplo ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo y ciclohexilo. Cicloalquenilo y cicloalquinilo son los compuestos insaturados correspondientes.

Halógeno es flúor, cloro, bromo o yodo. Haloalquilo, haloalquenilo y haloalquinilo son alquilo, alquenilo o alquinilo parcial o completamente sustituidos por halógeno, preferiblemente por flúor, cloro y/o bromo, en particular por flúor o cloro, por

ejemplo, CF_3, CHF_2, CH_2F, CF_2CF_3, CH_2CHFCl, CCl_3, $CHCl_2$, CH_2CH_2Cl. Haloalcoxi es, por ejemlplo, OCF_3, $OCHF_2$, OCH_2F, OCF_2CF_3, OCH_2CF_3 y OCH_2CH_2Cl. Lo mismo aplica a otros radicales sustituidos con halógeno.

Un radical hidrocarburo puede ser un radical hidrocarburo aromático o alifático, un radical hidrocarburo alifático que es generalmente de cadena recta o un radical hidrocarburo saturado o insaturado ramificado, que tiene preferiblemente de 1 a 18, particularmente de manera preferible 1 a 12, átomos de carbono, por ejemplo, alquilo, alquenilo o alquinilo.

Preferiblemente, un radical hidrocarburo alifático es alquilo, alquenilo o alquinilo que tiene hasta 12 átomos de carbono; lo mismo aplica a un radical hidrocarburo alifático en un radical hidrocarburo-oxi.

Arilo es generalmente un sistema aromático mono, bi o policíclico que tiene preferiblemente 6 a 20 átomos de carbono, preferiblemente 6 a 14 átomos de carbono, particularmente de manera preferible 6 a 10 átomos de carbono, por ejemplo, fenilo, naftilo, tetrahidronaftilo, indenilo, indanilo, pentalenilo y fluórenlo, particularmente de manera preferible fenilo.

El anillo heterocíclico, radical heterocíclico o heterociclilo es un sistema de anillo mono, bi o policíclico que es saturado, insaturado y/o aromático y que contiene uno o más, preferiblemente 1 a 4 hetero-átomos, preferiblemente seleccionados del grupo que consiste de N, S y O.

Los heterociclos saturados que tienen 3 a 7 átomos en el anillo y uno o dos hetero-átomos seleccionados del grupo que consiste de N, O y S se prefieren,

p2

siendo los chalcogenos no vecinos. Los anillos monocíclicos que tienen 3 a 7 átomos por anillo y un hetero-átomo seleccionado del grupo que consiste de N, O y S, y morfolino, dioxolano, piperazina, imidazolina y oxazolidina, se prefieren en particular. Los heterociclos saturados particularmente preferidos son oxirano, pirrolidona, morfolino y tetrahidrofurano.

Los heterociclos parcialmente insaturados que tienen 5 a 7 átomos por anillo y uno o dos heteroátomos seleccionados del grupo que consiste de N, O y S también se prefieren. Los heterociclos parcialmente insaturados que tiene 5 o 6 átomos por anillo y un heteroátomo seleccionado del grupo que consiste de N, O y S se prefieren particularmente. Los heterociclos parcialmente insaturados muy particularmente preferidos son pirazolina, imidazolina e isoxazolina.

Heteroarilo, por ejemplo, heterociclos aromáticos mono o bicíclicos que tienen 5 o 6 átomos por anillo que contienen uno a cuatro heteroátomos seleccionados del grupo que consiste de N, O, S, también se prefieren, los chalcogenos siendo no vecinos. Los heterociclos aromáticos monocíclicos que tienen 5 o 6 átomos por anillo que contienen un heteroátomo seleccionado del grupo que consiste de N, O y S, y pirimidina, pirazina, piridazina, oxazol, tiazol, tiadiazol, oxadiazol, pirazol, triazol e isoxazol, se prefieren particularmente. Se prefieren muy particularmente el pirazol, tiazol, triazol y furano.

Los radicales sustituidos, tales como radicales hidrocarburo sustituidos, por ejemplo, alquilo, alquenilo, alquinilo, arilo sustituidos, tales como fenilo, y arilalquilo, tales como bencilo, o heterociclilo sustituido son un radical sustituido derivado de un cuerpo padre no sustituido, siendo preferiblemente los sustituyentes uno o más, preferiblemente 1, 2 o 3, sustituyentes, en el caso de Cl y

p3

F aún hasta el número máximo posible de sustituyentes, seleccionados del grupo que consiste de halógeno, alcoxi, haloalcoxi, alquiltio, hidroxilo, amino, nitro, carboxilo, ciano, acido, alcoxicarbonilo, alquilcarbonilo, formilo, carbamoilo, mono y dialquilaminocarbonilo, amino sustituido, tales como acilamino, mono y dialquilamino, y alquilsulfinilo, haloalquilsulfinilo, alquilsulfonilo, haloalquilsulfonilo y, en el caso de los radicales cíclicos, también alquilo y haloalquilo, y los sustituyentes alifáticos insaturados que corresponden a dichos sustituyentes que contienen hidrocarburo saturado, preferiblemente alquenilo, alquinilo, alqueniloxi, alquiniloxi. En el caso de los radicales que tienen átomos de carbono, se prefieren aquellos que tienen 1 a 4 átomos de carbono, en particular 1 o 2 átomos de carbono. Como regla, los sustituyentes seleccionados del grupo que consiste de halógeno, por ejemplo, flúor o cloro, alquilo(C_1-C_4), se prefieren preferiblemente metilo o etilo, haloalquilo(C_1-C_4), preferiblemente trifluorometilo, alcoxi(C_1-C_4), preferiblemente metoxi o etoxi, haloalcoxi(C_1-C_4), nitro y ciano. Se prefieren particularmente los sustituyentes metilo, metoxi y cloro.

Amino mono o disustituido es un radical químicamente estable seleccionado del grupo que consiste de radicales amino sustituidos que son N-sustituidos, por ejemplo, por uno o dos radicales idénticos o diferentes seleccionados del grupo que consiste de alquilo, alcoxi, acilo y arilo; preferiblemente monoalquilamino, dialquilamino, acilamino, arilamino, N-alquil-N-arilamino y N-heterociclos. Se prefieren los radicales alquilo que tienen de 1 a 4 átomos de carbono. El arilo es preferiblemente fenilo. El arilo sustituido es preferiblemente fenilo sustituido. La definición mencionada adicionalmente adelante, preferiblemente alcanoilo(C_1-C_4), es aplicable para acilo. Lo mismo aplica a hidroxilamino o hidrazino sustituido.

El fenilo opcionalmente sustituido es preferiblemente fenilo que no es sustituido o mono o polisustituido, preferiblemente hasta trisustituido, en el caso del halógeno, tal como Cl o F, también hasta pentasustituido, por radicales idénticos o diferentes seleccionados del grupo que consiste de halógeno, alquilo(C_1-C_4), alcoxi(C_1-C_4), haloalquilo(C_1-C_4), haloalcoxi(C_1-C_4) y nitro, por ejemplo, o-, m- y p-tolilo, dimetilfenilos, 2-, 3- y 4-clorofenilo, 2-, 3- y 4-trifluoro- y triclorofenilo, 2,4-, 3,5-, 2,5- y 2,3-diclorofenilo, o-, m-, y p-metoxifenilo.

Un radical acilo es el radical de un ácido orgánico que tiene preferiblemente hasta 6 átomos de carbono, por ejemplo el radical de un ácido carboxílico y los radicales de los ácidos derivados de éstos, tales como ácido tiocarboxílico, opcionalmente ácidos iminocarboxílicos N-sustituidos, o el radical de monoésteres de ácido carbónico, ácidos carbámicos opcionalmente N-sustituidos, ácidos sulfónicos, ácidos sulfínicos, ácidos fosfónicos, ácidos fosfínicos. El acilo es, por ejemplo, formlilo, alquilcarbonilo, tal como (alquilC_1-C_4)carbonilo, fenilcarbonilo, siendo posible para el anillo de fenilo ser sustituido, por ejemplo, como se estableció anteriormente para fenilo, o alquiloxicarbonilo, feniloxicarbonilo, benciloxicarbonilo, alquilsulfonilo, alquilsulfinilo o N-alquil-1-iminoalquilo.

Las fórmulas (S-II) a (S-VIII) también comprenden todos los estereoisómeros que tienen el mimso enlace topológico de los átomos, y mezclas de éstos. Tales compuestos contienen uno o más átomos de carbono asimétricos o aún dobles enlaces, que no se muestran especialmente en la fórmula general. Los posibles esteroisómeros definidos por su forma espacial específica, tales como los enantiómeros, diastereómeros, isómeros Z y E, se pueden obtener mediante métodos de costumbre de las mezclas de los estereoisómeros o se pueden

preparar mediante reacciones estereoselectivas en combinación con el uso de materiales de partida estereoquímicamente puros.

Los compuestos de la fórmula (S-II) se describen, por ejemplo, en la EP-A-0333131 (ZA-89/1960), EP-A-0269806 (US 4,891,057), EP-A-0346620 (AU-A-89/34951), EP-A-0174562, EP-A-0346620 (WO-A-91/08202), WO-A-91/07874 o WO-A-95/07897 (ZA 94/7120) y la literatura citada allí o se pueden preparar mediante o análogamente a los procesos descritos allí. Los compuestos de la fórmula (S-II) se describen en la EP-A-0086750, EP-A-094349 (US 4,902,340), EP-A-0191736 (US 4,881,966) y EP-A-0492366 y la literatura citada allí o se pueden preparar mediante o análogamente a los procesos descritos allí. Algunos compuestos se describen adicionalmente en la EP-A-0582198 y la WO-A-02/34048. Los compuestos de la fórmula (S-IV) se describen en numerosas solicitudes de patente, por ejemplo la US 4,021,224 y la US 4,021,229. Los compuestos del subgrupo b) se describen adicionalmente en la CN-A-87/102789, la EP-A-365484 y en "The Pesticide Manual", 11th to 13th edition, British Crop Protection Council and The Royal Society of Chemistry (1997). Los compuestos del subgrupo c) se describen en la WO-A-97/45016, aquellos del subgrupo d) en la WO-A-99/16744 (en particular en la EP-A-365484). Los documentos citados contienen información detallada a cerca de procesos de preparación y los materiales de partida y mencionan los compuestos preferidos. Se hace referencia expresamente a estas publicaciones y ellos se consideran como parte de esta descripción a través de las citas.

Los aseguradores de los grupos anteriores a) a e) reducen o suprimen los efectos fitotóxicos que pueden ocurrir con el uso de herbicidas de acuerdo con la invención en cultivos de plantas útiles sin dañar la eficiencia de los herbicidas

contra las plantas dañinas. Como resultado de esto, el campo de uso de los herbicidas se puede extender considerablemente y en particular el uso de herbicidas que se podrían utilizar a la fecha solamente en una extensión limitada o con éxito insuficiente, es decir, de combinaciones que, sin asegurador, en bajas dosis con un pobre espectro de actividad, conducen a un control insuficiente de las plantas dañinas, es por el uso de aseguradores.

Entre otros, los aseguradores particularmente preferidos en las formulaciones de acuerdo con la invención son: 4-dicloroacetil-1-oxa-4-azaspiro[4.5]decano (AD-67), 1-dicloroacetilhexahidro-3,3,8a-trimetilpirrolo[1,2-a]pirimidin-6(2H)-ona (diciclonon, BAS-145138), 4-dicloroacetil-3,4-dihidro-3-metil-2H-1,4-benzoxazina (benoxacor), cloquintocet, 1-metilhexil 5-cloroquinolin-8-oxiacetato (cloquintocet-mexilo), α-(cianometoxiimino)fenilacetonitrilo (ciometrinilo), 2,2-dicloro-N-(2-oxo-2(2-propenilamino)etil)-N-(2-propenil)acetamida (DKA-24), 2,2-dicloro-N,N-di-2-propenilacetamida (dicloromid), N-(4-metilfenil)-N'-(1-metil-1-feniletil)urea (dymron), 4,6-dicloro-2-fenilpirimidina (fenclorim), etil 1-(2,4-diclorofenil)-5-tricloromethil-1H-1,2,4-triazol-3-carboxilato (fenclorazol-etilo), fenilmetil 2-cloro-4-trifluorometiltiazol-5-carboxilato (flurazol), 4-cloro-N-(1,3-dioxolan-2-ilmetoxi)-α-trifluoroacetofenona oxima (fluxofenim), 3-dicloroacetil-5-(2-furanil)-2,2-dimetiloxazolidina (furilazol, MON-13900), etil-4,5-dihidro-5,5-difenil-3-isoxazol-carboxilato (isoxadifen-etilo), dietil 1-(2,4-diclorofenil)-4,5-dihidro-5-metil-1H-pirazol-3,5-dicarboxilato (mefenpir-dietilo), 2-diclorometil-2-metil-1,3-dioxolano (MG-191), anhídrido 1,8-naftálico, α-(1,3-dioxolan-2-ilmetoximino)fenilacetonitrilo (oxabetrinil), 2,2-dicloro-N-(1,3-dioxolan-2-ilmetil)-N-(2-propenil)acetamida (PPG-1292), 3-dicloroacetil-2,2-dimetiloxazolidina (R-28725), 3-dicloroacetil-2,2,5-trimetiloxazolidina (R-29148), metil 1-(2-clorofenil)-5-fenil-1H-pirazol-3-carboxilato, 4-ciclopropilaminocarbonil-N-(2-metoxibenzoil)bencenosulfonamida,

(ciprosulfamida), 4-isopropilaminocarbonil-N-(2-metoxibenzoil)bencenosulfonamida y N-(2-metoxibenzoil)-4-[(metilaminocarbonil)amino]bencenosulfonamida.

Se prefieren muy particularmente los aseguradores mefenpir-dietilo, cloquintocet-mexilo, isoxadifen-etilo, 4-ciclopropilaminocarbonil-N-(2-metoxibenzoil)bencenosulfonamida (ciprosulfamida), 4-isopropilamino-carbonil-N-(2-metoxibenzoil)bencenosulfonamida o fenclorazol-etilo; en particular, se prefieren muy particularmente mefenpir-dietilo, cloquintocet-mexilo o isoxadifen-etilo.

Las modalidades particulares de la invención son el método para mejorar la penetración y el uso de estos, TBEP en cantidades de acuerdo con la invención (B) estando aplicado simultánea o secuencialmente con mezclas de herbicidas y aseguradores (A).

Las mezclas herbicida-asegurador preferidas son combinaciones de los siguientes compuestos con algún otro:

a) compuestos que son efectivos como inhibidores ACCasa, tal como aloxidim, butroxidim, cletodim, clodinafop-propargilo, cicloxidim, cihalofop-butilo, diclofop-metilo, fenoxaprop, fenoxaprop-etilo, fenoxaprop-P, fenoxaprop-P-etilo, fluazifop, fluazifop-P-butilo, fluazifop-butilo, haloxifop, haloxifop-P, haloxifop-etotilo, haloxifop-P-metilo, metamifop, profoxidim, propaquizafop, quizalofop-P-tefurilo, quizalofop-P-etilo, setoxidim, tepraloxidim, tralcoxidim e isoxapirifop,

b) los compuestos que son efectivos como inhibidores de p-hidroxifenil piruvato dioxigenasa (HPPD), tal como benzobiciclon, benzofenap, isoxaflutol y sus dicetonitrilos, mesotriona, pirazolinato, pirazoxifeno, sulcotriona e isoxaclortola,

c) los compuestos de diferentes grupos de las sustancias activas, tales como atrazin, acetoclor, aclonifen, alaclor, amidoclor, amidosulfúron, azimsulfúron, bentazon, benzulfuron(metilo), bromoxinil(-octanoato/heptanoato), butaclor, bispiribac, clorsulfúron, clorimuron, clomazona, clopiralid, cinosulfúron, ciclosulfamuron, 2,4-D-éster, 2,4-DB-éster, 2,4-DP-éster, CMPP-éster, MCPA-éster, MCPB, EPTC, desmedifam, diflufenican, dicamba, etoxisulfúron, etofumesat, flazasulfúron, florasulam flucarbazona, flumetsulam, flufenacet, fluoroglicofeno, fluroxipir, flupirsulfúron, foramsulfúron, flumioxazina, flumiclorac, fomesafen, flufosinato, flifosato, imazapir, imazosulfúron, yodosulfúron, yodosulfurón-metilo, ioxinil(-octanoato), lactofen, halosulfúron, imazamox, imazapic, imazapir, imazetapir, imazaquin, metosulam, mesosulfuron(-metilo), (S-)metolaclor, metsulfurón-metilo, metamitron, nicosulfúron, oxifluorfen, pentimetalin, fenmedifam, picloram, pinoxaden, primisulfurón-metilo, prosulfúron, propanilo, propoxicarbazona, pirazosulfuron(-metilo), rimsulfúron, sulfentrazona, sulfosulfúron, sulfometuron, terbutilazin, tifensulfúron, triasulfúron, tribenuron, triclopir, triflusulfurón-metilo, trifluralina, tritosulfúron, topramezona, oxazinon, oxadiargilo, metribuzin, y sales de éstos, por ejemplo, sales de sodio.

d) los compuestos que son efectivos como aseguradores, tales como AD 67 (4-(dicloroacetil)-1-oxa-4-azaspiro[4,5]decano), benoxacor, CL 304,415 (ácido(4-carboximetilcroman-4-carboxílico), cloquintocet, cloquintocet-mexilo, ciprosulfamida, dicloromid, diciclonon, DKA-24 (N1,N2-dialil-N2-dicloroacetilglicinamida), fenclorazol, fenclorazol-etilo, fenclorim, flurazol,

fluxofenim, furilazol, isoxadifen-etilo, mefenpir-dietilo, MG 191 (2-diclorometil-2-metil-1,3-dioxolano), anhídrido naftálico (anhídrido naftaleno-1,8-dicarboxílico), oxabetrinil y TI-35 (1-dicloroacetilazepano).

En una modalidad adicional, por ejemplo, se pueden combinar diferentes herbicidas uno con otro, por ejemplo, fenoxaprop-p-etilo + octanoato de ioxinilo, diclofop-metilo + octanoato de bromoxinilo, CMPP + octanoato de bromoxinilo, MCPA + octanoato de ioxinilo, octanoato de bromoxinilo + heptanoato de bromoxinilo, octanoato de bromoxinilo + heptanoato de bromoxinilo + MCPA, octanoato de bromoxinilo + heptanoato de bromoxinilo + 2,4-D, fenmedifam + desmedifam, fenmedifam + desmedifam + etofumesato, metamitron + etofumesato, fenmedifam + etofumesato + metamitron, fenoxaprop-p-etilo + yodosulfurón-metil-sodio, fenoxaprop-p-etilo + diclofop-metilo, fenoxaprop-p-etilo + yodosulfurón-metil-sodio + diclofop-metilo.

Las combinaciones particularmente preferidas son las siguientes: foramsulfurón + yodosulforon-metil-sodio + isoxadifen-etilo, yodosulfurón-metil-sodio + isoxadifen-etilo, foramsulfurón + isoxadifen-etilo, fenoxaprop-P-etilo + etoxisulfurón + isoxadifen-etilo, etoxisulfurón + isoxadifen-etilo, fenoxaprop-P-etilo + isoxadifen-etilo, yodosulfurón-metil-sodio + mesosulfurón-metilo + mefenpir-dietilo, mesosulfurón-metilo + mefenpir-dietilo, yodosulfurón-metil-sodio + mefenpir-dietilo, fenoxaprop-P-etilo + mefenpir-dietilo, fenoxaprop-P-etilo + diclofop-metilo + mefenpir-dietilo, diclofop-metilo + mefenpir-dietilo, diclofop-metilo + setoxidim + mefenpir-dietilo, setoxidim + mefenpir-dietilo, fenoxaprop-P-etilo + isoproturón + mefenpir-dietilo, isoproturón + mefenpir-dietilo, clodinafop-propargilo + cloquintocet-mexilo, fenoxaprop-etilo + feclorazol-etilo, fenoxaprop-P-etilo + fenclorazol-etilo, flucarbazona + ciprosulfamida, foramsulfurón + ciprosulfamida,

yodosulfuron(-metilo) + ciprosulfamida, metosulam + ciprosulfamida, metsulfuron(-metilo) + ciprosulfamida, nicosulfurón + ciprosulfamida, primisulfuron(.metilo) + ciprosulfamida, prosulfurón + ciprosulfamida, tifensulfurón + ciprosulfamida, tribenurón + ciprosulfamida, cloransulam-metilo + ciprosulfamida, clorimurón + ciprosulfamida, etoxisulfurón + ciprosulfamida, flazasulfurón + ciprosulfamida, florasulam + ciprosulfamida, flumetsulam + ciprosulfamida, halosulfurón + ciprosulfamida, imazamox + ciprosulfamida, imazapic + ciprosulfamida, imazapir + ciprosulfamida, imazetapir + ciprosulfamida, mesosulfurón + ciprosulfamida, propoxicarbazona + ciprosulfamida, sulfosulfurón + ciprosulfamida, amidosulfurón + ciprosulfamida, clorsulfurón + ciprosulfamida, imazaquin + ciprosulfamida, triasulfurón + ciprosulfamida, sulfometurón + ciprosulfamida, ciclosulfamurón + ciprosulfamida, flupirsulfurón + ciprosulfamida, pirazosulfurón + ciprosulfamida, azimsulfurón + ciprosulfamida, bensulfurón + ciprosulfamida, bispiribac + ciprosulfamida, rimsulfurón + ciprosulfamida, tritosulfurón + ciprosulfamida, sulcotriona + ciprosulfamida, clomazona + ciprosulfamida, mesotriona + ciprosulfamida, topramezona + ciprosulfamida, metribuzina + ciprosulfamida, bentazon + ciprosulfamida, bromoxinilo + ciprosulfamida, propanilo + ciprosulfamida, atrazina + ciprosulfamida, terbutilazina + ciprosulfamida, EPTC + ciprosulfamida, tepraloxidim + ciprosulfamida, cletodim + ciprosulfamida, alloixidim + ciprosulfamida, setoxidim + ciprosulfamida, tralcoxidim + ciprosulfamida, clodinafop-propargilo + ciprosulfamida, cihalofop-butilo + ciprosulfamida, diclofop-metilo + ciprosulfamida, fenoxaprop-P-etilo + ciprosulfamida, fluazifop-P-butilo + ciprosulfamida, haloxifop-metilo + ciprosulfamida, haloxifop-etotilo + ciprosulfamida, haloxifop-R-metilo + ciprosulfamida, haloxifop-etoxietilo + ciprosulfamida, propaquizafop + ciprosulfamida, quizalofop-P-tefurilo + ciprosulfamida, quizalofop-P-etilo + ciprosulfamida, acetoclor + ciprosulfamida, S-metolaclor + ciprosulfamida, flumioxazin + ciprosulfamida, flumiclorac +

ciprosulfamida, fomesafen + ciprosulfamida, sulfentrazona + ciprosulfamida, dicamba + ciprosulfamida, MCPA + ciprosulfamida, MCPB + ciprosulfamida, 2,4-D + ciprosulfamida, clopiralid + ciprosulfamida, fluroxipir + ciprosulfamida, picloram + ciprosulfamida, triclopir + ciprosulfamida, glufosinato + ciprosulfamida, glifosato + ciprosulfamida y pendimetalina + ciprosulfamida.

El asegurador: la proporción en peso de herbicida puede variar dentro de límites amplios y está preferiblemente en el rango de 1 : 100 a 100 : 1, en particular de 1 : 100 a 50 : 1, particularmente muy preferible de 1 : 10 a 10 : 1. Las cantidades óptimas respectivas del o los herbicidas y el o los aseguradores usualmente son dependientes del tipo de herbicida y/o del asegurador utilizado y del tipo de planta que se va a tratar.

Los agentes de protección de cultivo de acuerdo con la invención muy particularmente de manera preferible incluyen herbicidas seleccionados del grupo que consiste de los inhibidores de ACCasa, tales como aloxidim, butroxidim, cletodim, clodinafop-propargilo, cicloxidim, cihalofop-butilo, diclofop-metilo, fenoxaprop, fenoxaprop-etilo, fenoxaprop-P, fenoxaprop-P-etilo, fluazifop, fluazifop-P-butilo, fluazifop-butilo, haloxifop, haloxifop-P, haloxifop-etotilo, haloxifop-P-metilo, metamifop, profoxidim, propaquizafop, quizalofop-P-tefurilo, quizalofop-P-etilo, setoxidim, tepraloxidim, tralcoxidim e isoxapirifop; seleccionados del grupo que consisten de inhibidores de p-hidroxifenil piruvato dioxigenasa (HPPD), tal como benzobiciclon, benzofenap, isoxaflutol y sus dicetonitrilos, mesotriona, pirazolinato, pirazoxifeno, sulcotriona e isoxaclortola; seleccionados del grupo que consiste de los inhibidores ALS, hidroxibenzonitrilos y diferentes grupos adicionales de sustancias activas, tales como atrazina, acetoclor, aclonifen, alaclor, amidoclor, amidosulfúron, azimsulfúron, bentazon,

bensulfuron(-metilo), bromoxinil(-octanoato/heptanoato), butaclor, bispiribac, clorsulfúron, clorimuron, clomazona, clopiralid, cinosulfúron, ciclosulfamuron, 2,4-D-éster, 2,4-DB-éster, 2,4-DP-éster, CMPP-éster, MCPA-éster, MCPB, EPTC, desmedifam, diflufenican, dicamba, etoxisulfúron, etofumesato, flazasulfúron, florasulam, flucarbazona, flumetsulam, flufenacet, fluoroglicofeno, fluroxipir, flupirsulfúron, foramsulfúron, flumioxazina, flumiclorac, fomesafen, glufosinato, glifosato, imazapir, imazosulfúron, yodosulfúron, yodosulfurón-metilo, ioxinil(-octanoato), lactofen, halosulfúron, imazamox, imazapic, imazapir, imazetapir, imazaquin, metosulam, mesosulfuron(-metilo), (S-)metolaclor, metsulfurón-metilo, metamitron, nicosulfúron, oxifluorfen, pendimetalina, fenmedifam, picloram, pinoxaden, primisulfurón-metilo, prosulfúron, propanilo, propoxicarbazona, pirazosulfuron(-metilo), rimsulfúron, sulfentrazona, sulfosulfúron, sulfometuron, terbutilazin, trifensulfúron, triasulfúron, tribenuron, triclopir, triflusulfurón-metilo, trifluralina, tritosulfúron, topramezona, oxazinona, oxadiargilo, metribuzina, y sales de éstos, por ejemplo las sales de sodio; seleccionadas del grupo que consiste de los reguladores de crecimiento de las plantas, tales como etefon, ciclanilida y tidiazuron; seleccionados del grupo que consiste de los aseguradores, tales como AD 67 (4-(dicloroacetil)-1-oxa-4-azaspiro[4.5]decano, benoxacor, CL 304,415 ácido (4-carboximetilcroman-4-carboxílico), cloquintocet, cloquintocet-mexilo, ciprosulfamida, diclormid diciclonon, DKA-24, (N1,N2-diallil-N2-dicloroacetilglicinamida), fenclorazol, fenclorazol-etilo, fenclorim, flurazol, fluxofenim, furilazol, isoxadifen-etilo, mefenpir-dietilo, MG 191 (2-diclorometil-2-metil-1,3-dioxolano), anhídrido naftálico (anhídrido naftaleno-1,8-dicarboxílico), oxabetrinil y TI-35 (1-dicloroacetilazepano); y mezclas de herbicidas y aseguradores, tales como mezclas de isoxadifen-etilo con foramsulfúron, yodosulfurón-metil-sodio, fenoxaprop-P-etilo, etoxisulfúron, tales como mezclas de mefenpir-dietilo con yodosulfurón-metil-sodio, mesosulfurón-metilo, fenoxaprop-P-

etilo, diclofop-metilo, setoxidim, isoproturon, tal como clodinafop-propargilo + cloquintocet-mexilo, tal como fenoxaprop-P-etilo + fenclorazol-etilo, tales como mezclas de ciprosulfamida con flucarbazona, foramsulfúron, yodosulfuron(-metilo), metosulam, metsulfuron(-metilo), nicosulfúron, primisulfuron(-metilo), prosulfúron, tifensulfúron, tribenuron, clorasulam-metilo, clorimuron, etoxisulfúron, flazasulfúron, florasulam, flumetsulam, halosulfúron, imazamox, imazapic, imazapir, imazetapir, mesosulfúron, propoxicarbazona, sulfosulfúron, amidosulfúron, clorsulfúron, imazaquina, triasulfúron, sulfometuron, ciclosulfamuron, flupirsulfúron, pirazosulfúron, azimsulfúron, bensulfúron, bispiribac, rimsulfúron, tritosulfúron, sulcotriona, clomazona, mesotriona, topramezona, metribusina, bentazona, bromoxinilo, propanilo, atrazina, terbutilazina, EPTC, tepraloxidim, cletodim, alloixdim, setoxidim, tralcoxidim, clodinafop-propargilo, cihalofop-butilo, diclofop-metilo, fenoxaprop-P-etilo, fluazifop-P-butilo, haloxifop-metilo, haloxifop-etotilo, haloxifop-R-metilo, haloxifop-etoxietilo, propaquizafop, quizalofop-P-tefurilo, quizalofop-P-etilo, acetoclor, S-metolaclor, flumioxazina, flumiclorac, fomesafen, sulfentrazona, dicamba, MCPA, MCPB, 2,4-D, clopiralid, fluroxipir, picloram, triclopir, glufosinato, glifosato, pendimetalina.

Los agentes de protección de cultivo utilizados en el método de acuerdo con la invención contienen como regla de 0.01 a 99% en peso, en particular de 0.1 a 95% en peso, de las sustancias activas seleccionadas del grupo que consiste de herbicidas y/o aseguradores. Las tasas de aplicación por unidad de área del componente (A) están en general entre 10 y 2000 g AS/ha (AS = sustancia activa, es decir la tasa de aplicación con base en la sustancia activa), preferiblemente entre 50 y 300 g AS/ha.

El tributoxietil fosfato (TBEP) como componente (B) tiene el reg. CAS no.: 78-51-3 y se describe en detalle en sus propiedades adicionales bajo esta entrada en la literatura técnica.

El contenido de TBEP (B) en los agentes de protección de cultivos utilizados en el método de acuerdo con la invención es dependiente de la tasa de aplicación por unidad de área, es decir, por hectárea (ha) y se debe por lo tanto adaptar apropiadamente. Esto también aplica a la preparación de una solución de aplicación, por ejemplo un licor de pulverizado, con el uso del método de acuerdo con la invención. Las tasas de aplicación por unidad de área para TBEP (B) están entre 2.5 y 150 g/ha, preferiblemente desde 5 a 100 g/ha, particularmente preferido de 10 a 100 g/ha, el volumen del licor de pulverizado siendo como una regla 100-500 l/ha.

Si es apropiado, la adición de uno o más emulsificadores puede ser necesario como el componente (C) en la preparación de agentes de protección de cultivo utilizados en el método de acuerdo con la invención y/o la aplicación de acuerdo con el método de acuerdo con la invención, preferiblemente en la forma de licores de pulverizado. Los emulsificadores adecuados se seleccionan del grupo que consiste de emulsificadores iónicos y no iónicos y mezclas de éstos que tienen valores HLB de desde 10 a 17 (por ejemplo, emulsificador 1371B). Ellos se pueden agregar directamente y/o a través de la formulación de los componentes (A) y/o (B).

Las tasas de aplicación por unidad de área del componente (C) en la aplicación del agente de protección de cultivo de acuerdo con la invención y/o del proceso de

acuerdo con la invención está en general entre 10 y 200 g/ha, preferiblemente entre 20 y 200 g/ha.

Todos los auxiliares de formulación de costumbre, tales como los disolventes orgánicos, los antiespumantes, los emulsificadores difieren del componente (C), dispersantes, conservantes, ácidos y bases, tintes, rellenos y también agua, son adecuados como auxiliares adicionales y aditivos (componente D) que puede estar presente en las formulaciones que son preferiblemente líquidas de acuerdo con el método de acuerdo con la invención.

Los disolventes orgánicos adecuados son todos los disolventes orgánicos de costumbre que disuelven fácilmente las sustancias activas agroquímicas utilizadas. Los hidrocarburos alifáticos y aromáticos opcionalmente halogenados, tales como tolueno, xileno, Solvesso®, aceites vegetales y minerales, tales como espíritu mineral, petróleo, alquilbencenos y aceite de eje, y adicionalmente propileno carbonato, tetraclorometano, cloroformo, cloruro de metileno y diclorometano, y adicionalmente ésteres, tales como etil acetato, lactatos y adicionalmente lactonas, tal como butirolactona, y adicionalmente se pueden preferiblemente mencionar lactamas, tales como N-metilpirrolidona, N-octilpirrolidona, N-dodecilpirrolidona, N-octilcaprolactama y N-metilcaprolactama, γ-butirolactona, dimetilformamida, y tributil fosfato.

Los antiespumantes adecuados son los antiespumantes de costumbre presentes en las formulaciones de las sustancias agroquímicas activas. Se pueden mencionar por vía de ejemplo los aceites de silicona, las dispersiones de aceites de silicona, estearato de magnesio, ácidos fosfínico y fosfónico, en particular Fluowet PL 80®.

Los emulsificadores adecuados que difieren del componente (C) son las sustancias activas de superficie de costumbre presentes en formulaciones de las sustancias agroquímicas activas. Los nonilfenoles etoxilados, el polietilenglicol éter de alcoholes lineales, los alcoholes alcoxilados lineales y ramificados saturados e insaturados que están terminados en cubierta y aquellos que no están terminados con cubierta, los productos de reacción de alquilfenoles con óxido de etileno y/o óxido de propileno, copolímeros de bloque de óxido de etileno-óxido de propileno, glicoles de polietileno y polipropilenglicoles, y adicionalmente se pueden mencionar por vía de ejemplo ésteres de ácido graso, ácidos grasos alcoxilados lineales y ramificados, saturados o insaturados que están terminados en cubierta y aquellos que no están terminados en cubierta, alcanosulfonatos, alquilsulfatos, alquiléter sulfatos, arilsulfatos, arilalquilfenoles etoxilados, tales como, por ejemplo, tristirilfenol etoxilado que tiene en promedio 16 unidades de óxido de etileno por molécula, y adicionalmente arilalquilfenoles etoxilados y propoxilados y arilalquilfenol etoxilados sulfatados o fosfatados o etoxi y propoxilatos.

Los dispersantes adecuados son sustancias usualmente utilizadas en agentes de protección de cultivos para este propósito. Además de los compuestos mencionados anteriormente bajo los emulsificadores que difieren del componente (C), los polímeros naturales y sintéticos solubles en agua, tales como gelatina, almidón y derivados de celulosa, en particular ésteres de celulosa y éteres de celulosa, y adicionalmente se pueden mencionar preferiblemente polivinilalcohol, polivinilpirrolidona, ácido poliacrílico, ligninsulfonatos, ácido polimetacrílico y copolímeros de ácido (met)acrílico y de (met)acrilatos, y también copolímeros de ácido metacrílico y metacrilatos, cuyos copolímeros se han neutralizado con hidróxido de metal alcalino.

Los conservantes adecuados son todas las sustancias usualmente presentes para este propósito en los agentes de tratamiento de cultivo. Se pueden mencionar como ejemplo Preventol® y Proxel®.

Los tintes adecuados son todos tintes inorgánicos u orgánicos de costumbre para la preparación de agentes de protección de cultivos. Se pueden mencionar por vía de ejemplo, dióxido de titanio, negro de humo, óxido de zinc y pigmentos azules.

Los rellenos adecuados, son todos, sustancias usualmente utilizadas para este propósito en los agentes de protección de cultivos. Se pueden mencionar preferiblemente las partículas inorgánicas, tales como carbonatos, silicatos y óxidos, que tienen un tamaño de partícula medio de desde 0.005 a 10 μm, particularmente de manera preferible de 0.02 a 2 μm. Se pueden mencionar por vía de ejemplo el dióxido de silicio, los así llamados silicios coloidales, las silica geles y los silicatos y aluminosilicatos naturales y sintéticos.

Los compuestos adecuados que actúan como estabilizadores de emulsión y/o inhibidores de cristalización son todas las sustancias usualmente utilizadas para este propósito en los agentes de protección de cultivos.

El contenido de los componentes individuales en los agentes de protección de cultivo utilizados en los métodos de acuerdo con la invención y la tasa de aplicación por unidad de área con el uso del método de acuerdo con la invención se pueden variar en un rango relativamente grande.

Los tipos de formulación adecuados para los agentes de protección de cultivo utilizados en los métodos de acuerdo con la invención y que comprenden los componentes (A) y (B) y opcionalmente los compuestos (C) y/o (D) incluyen en principio todas las formulaciones que se aplican a plantas o al material de propagación de plantas. Los procesos utilizados para la preparación de éstos son en general familiares a la persona experta en la técnica y se describen, por ejemplo, en Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie [Chemical Technology]", volume 7, C. Hanser Verlag Munich, 4th edition, 1986; J.W. van Valkenburg, "Pesticide Formulations", Marcel Dekker N.Y., 1973, K. Martens, "Spray Drying Handbook", 3rd Ed. 1979, G. Goodwin Ltd., London, o Mollet, Grubenmann, "Formulierungstechnik [Formulation Technology]", Wiley-VCH-Verlag, Weinheim, 2000.

Además, en principio todos los tipos de formulación también son adecuados para los componentes individuales del método de acuerdo con la invención.

Ejemplos de tipos de formulación son aquellos mencionados en el "Manual on development and use of FAO and WHO specifications for pesticides" (FAO y WHO, 2002, apéndice E) (en cada caso el uso de los códigos de formulación GCPF con abreviaturas y designaciones en Inglés): AL Cualquier otro líquido; AP Cualquier otro polvo; CF Suspensión de Cápsula para Tratamiento de Semillas; CG Gránulo encapsulado; CL Líquido o gel de contacto; CP Polvo de contacto; CS Suspensión de cápsula; DC Concentrado dispersable; DP Polvo espolvoreable; DS Polvo para el tratamiento de semillas secas; EC Concentrado emulsificable; ED Líquido electrocargable; EG Gránulo emulsificable; EO Emulsión, agua en aceite; EP Polvo emulsificable; ES Emulsión para tratamiento de semilla; EW Emulsión, aceite en agua; FG Gránulo fino; FS Concentrado fluible para

tratamiento de semilla; GF Gel para Tratamiento de Semilla; GG Macrogránulo; GL Gel emulsificable; GP Flo-dust; GR Gránulo; GS Grasa; GW Gel soluble en agua; HN Concentrado de niebla Caliente; KK Combi-paquete sólido/líquido; KL Combi-paquete líquido/líquido; KN Concentrado de niebla Fría; KP Combi-paquete sólido/sólido; LA Laca; LS Solución para tratamiento de semilla; ME Micro-emulsión; MG Micrógránulo; OD Dispersión en aceite; OF concentrado fluible miscible en aceite/suspensión miscible en aceite; OL Líquido miscible en aciete; OP polvo dispersable en aceite; PA Pasta; PC Gel o concentrado de pasta; PO Vertido; PR barrilete de planta; PT Glóbulo; SA "Spot-on"; SC concentrado en suspensión; SD concentrado en suspensión para aplicación directa; SE Suspo-emulsión; SG Gránulo soluble en agua; SL Concentrado soluble; SO Aceite esparcible; SP Polvo soluble en agua; SS Polvo soluble en agua para tratamiento de semilla; ST Comprimido soluble en agua; SU Suspensión con volumen Ultra-bajo (ULV); TB Tableta; TC Material técnico; TK Concentrado técnico; UL Líquido con volumen Ultra-bajo (ULV); WG Gránulos dispersables en agua; WP Polvo humectable; WS Polvo dispersable en agua para tratamiento de semilla en suspensión; WT Tableta dispersable en agua; XX otros.

Se prefieren los tipos de formulación líquida. Estos incluyen tipos de formulaciones OD Dispersión en aceite; DC (código de formulación GCPF para concentrado dispersable); EC (código de formulación GCPF para concentrado de emulsión); EW (código de formulación GCPF para emulsión de aceite en agua); ES (código de formulación GCPF para una emulsión para tratamiento de semilla); FS (código de formulación GCPF para concentrado fluible para el tratamiento de semillas); EO (código de formulación GCPF para emulsión de agua en aceite); ME (código de formulación GCPF para microemulsión); SE (código de formulación GCPF para suspo-emulsión); SL (código de formulación GCPF para concentrado soluble en

agua); CS (código de formulación GCPF para suspensión de cápsula) y AL (código de formulación GCPF para formulación líquida lista para usar, otros líquidos para uso en forma no diluida).

Se prefieren particularmente las dispersiones en aceite (sinónimo. Aceite de dispersión; tipo de formulación OD) y concentrados de emulsión (tipo de formulación EC).

En polvos en pulverizado, la concentración de la sustancia activa es, por ejemplo de aproximadamente 10 a 90% en peso; el resto a 100% en peso consiste de TBEP (B) y los constituyentes de formulación de costumbre (emulsificador, auxiliares y aditivos), que son ciertos para todas las formulaciones. En el caso de los concentrados emulsificables, la concentración de la sustancia activa puede ser de aproximadamente 1 a 90, preferiblemente de 5 a 80, % en peso. Las formulaciones similares a polvo contienen de 1 a 30% en peso de la sustancia activa, preferiblemente en general de 5 a 20% en peso de la sustancia activa, y las soluciones esparcibles contienen desde aproximadamente 0.05 a 80, preferiblemente desde 2 a 50, % en peso de la sustancia activa. En el caso de gránulos dispersables en agua, el contenido de la sustancia activa depende en algunos casos de si está presente o no el compuesto activo en forma líquida o sólida, y cuales auxiliares de formulación, filtros, etc. se utilizan. En el caso de los gránulos dispersables en agua, el contenido de la sustancia activa está, por ejemplo, entre 1 y 95% en peso, preferiblemente entre 10 y 80% en peso. En el caso de las dispersiones en aceite, la concentración de la sustancia activa puede ser de aproximadamente 1 a 50, preferiblemente de 3 a 30, % en peso.

La invención se relaciona además con un método para controlar organismos dañinos, preferiblemente plantas dañinas, los componentes utilizados en el método de acuerdo con la invención se aplican a plantas dañinas, preferiblemente en una cantidad efectiva.

Adicionalmente, la invención también se relaciona con un método de acuerdo con la invención, que contiene por lo menos los componentes (A) y (B) los cuales, en una modalidad preferida, muestran efectos superaditivos (sinergismo). Teniendo el control mejorado de los organismos dañinos mediante los métodos de acuerdo con la invención, es posible disminuir la tasa de aplicación y/o incrementar los márgenes de seguridad. Ambos son tanto económica como ecológicamente expeditos. La elección de las cantidades de los componentes (A) y (B) que se van a utilizar y la proporción de los componentes (A): (B) dependen de un rango completo de los factores.

La preparación de los agentes de protección de cultivo utilizados en los métodos de acuerdo con la invención se efectúa, por ejemplo, mediante un procedimiento en el cual los componentes se mezclan uno con el otro en la proporción respectiva deseada. Si los herbicidas y/o los aseguradores, designados adelante como sustancias agroquímicas activas, son sustancias sólidas, ellos se utilizan generalmente en una forma finamente molida o en la forma de solución o suspensión en un disolvente orgánico o agua. Si la sustancia agroquímica activa es líquida, el uso de un disolvente orgánico es frecuentemente superfluo. También es posible utilizar una sustancia agroquímica activa sólida en la forma de un fundido.

Mientras se lleva a cabo el método, las temperaturas pueden variar en un cierto rango. En general, se emplean temperaturas entre 0°C y 80°C, preferiblemente entre 10°C y 60°C.

Para la preparación de los agentes de protección de cultivo utilizados en los métodos de acuerdo con la invención, en general se adopta un procedimiento en el cual se mezcla el TBEP (B) con una o más sustancias agroquímicas activas (A) y opcionalmente con el emulsificador (C) y los auxiliares y los aditivos (D). La secuencia en la cual los componentes se mezclan el uno con el otro depende del tipo de formulación respectiva.

Los aparatos de costumbre que se utilizan para la preparación de las formulaciones agroquímicas son adecuados para llevar a cabo el proceso de preparación.

Todos los métodos conocidos por la persona experta en la técnica que son de costumbre se pueden utilizar como formas de aplicación para uso del agente de protección de cultivo utilizado en los métodos de acuerdo con la invención y para llevar a cabo el método de acuerdo con la invención; lo siguiente se puede mencionar por vía de ejemplo: pulverizado, inmersión, aplicación como una niebla y un número de métodos especiales para dirigir el tratamiento por debajo y por encima de la tierra de plantas completas o partes (semilla, raíz, estoroles, tallos, troncos, follaje), tal como, por ejemplo, inyección en troncos en el caso de árboles o bandas de tallos en el caso de plantas perennes, y un número de métodos de aplicación indirecta especiales.

La respectiva tasa de aplicación por unidad de área y/o por objeto de los agentes de protección de cultivo de un muy amplio rango de los tipos de formulación que se utilizan en los métodos de acuerdo con la invención y del método de acuerdo con la invención para controlar dichos organismos dañinos varía muy ampliamente. En general, el medio de aplicación conocido para la persona experta en la técnica por ser de costumbre para el campo respectivo de uso se utilizan para este propósito en cantidades de costumbre; tales como, por ejemplo, varios cientos de litros de agua por hectárea en el caso de métodos de rociado estándar a unos pocos litros de aceite por hectárea en el caso de la aplicación para aeronaves con volúmenes ultra bajos a unos pocos milímetros de una solución fisiológica en el caso de los métodos de inyección. Las concentraciones de los agentes de protección de cultivo utilizados en los métodos de acuerdo con la invención en el medio de aplicación correspondiente pueden variar por lo tanto en un amplio rango y son dependientes del campo respectivo de uso. En general, se utilizan las concentraciones conocidas por la persona experta en la técnica por ser de costumbre para el campo respectivo de uso. Se prefieren las concentraciones desde 0.01% en peso a 99% en peso, particularmente de manera preferible de 0.1% en peso a 90% en peso.

Se pueden aplicar agentes de protección de cultivo de un rango muy amplio de tipos de formulación que se utilizan en los métodos de acuerdo con la invención, así como también componentes necesarios para llevar a cabo el método de acuerdo con la invención, por ejemplo, en las formas de formulaciones de costumbre para las preparaciones líquidas, como tales o después de antes de dilución con agua, es decir, por ejemplo como emulsiones, suspensiones o soluciones. La aplicación se efectúa mediante los métodos de costumbre, es decir, por ejemplo mediante pulverizado, vertido o inyección.

La tasa de aplicación de los agentes de protección de cultivo de un muy amplio rango de tipos de formulación que se utilizan en los métodos de acuerdo con la invención, así como también los componentes necesarios para llevar a cabo el método de acuerdo con la invención, se pueden variar dentro de un rango relativamente grande. Esto depende de los herbicidas y/o aseguradores respectivos y del contenido de éstos en las formulaciones.

En el método de acuerdo con la invención para mejorar la penetración de las sustancias activas en las plantas, el TBEP (B) que se va a utilizar es como una regla aplicada junto con la sustancia o sustancias activas (A) o directamente en sucesión, preferiblemente en la forma de un licor en pulverizado que contiene TBEP (B) en cantidades de acuerdo con la invención y la sustancia o sustancias activas (A) en cantidades efectivas y opcionalmente uno o más emulsificadores (C). Además, se pueden agregar auxiliares y aditivos de costumbre adicionales. El licor en pulverizado se prepara preferiblemente sobre la base de agua y/o un aceite, por ejemplo un hidrocarburo de alto punto de ebullición, tal como queroseno o parafina. Los componentes para el método de acuerdo con la invención se pueden efectuar como una mezcla de tanque o por vía de una formulación lista para utilizar (coformulación).

En el caso de herbicidas y/o aseguradores, se prefiere la aplicación a la planta o plantas de cultivo dañinas. Con relación al uso de herbicidas, las plantas tratadas de acuerdo con la invención son todos los tipos de plantas dañinas, tales como malezas. Con respecto a las plantas de cultivo, la aplicación es económicamente importante, por ejemplo incluyendo transgénicos, cultivos de plantas útiles y ornamentales; por ejemplo de cereales, tales como trigo, cebada, centeno, avena,

mijo, arroz, casaba y maíz, o cultivos de maní, remolacha azucarera, algodón, soya, colsa, papa, tomate, alverja y otras variedades vegetales se prefieren.

Los agentes de protección de cultivo utilizados en los métodos de acuerdo con la invención, como los métodos de acuerdo con la invención, tienen numerosas ventajas. Así, la penetración general de las sustancias activas en el tejido de la planta se mejora sustancialmente por TBEP. El efecto más rápido de la penetración también resulta así en una resistencia mayor a la lluvia. Al mismo tiempo, se mejora la penetración a temperaturas relativamente bajas (por ejemplo menos de 15°C). Con relación a la tolerancia de las planta de cultivo, el TBEP probó de ser más tolerante que otros aditivos de alquil éster en pruebas. En total, el uso de TBEP permite por lo tanto el ahorro de las sustancias activas utilizadas. Además, el TBEP da como resultado menos polución ambiental en razón a que éste tiene una volatilidad reducida.

La invención se ilustra con más detalle en los ejemplos sin limitarlos a éstos.

Ejemplos

Prueba de Penetración

En esta prueba, se midió la penetración de las sustancias activas a través de cutículas enzimáticamente aisladas de hojas de árbol de manzana. Las cutículas representan todas las partes verdes del árbol, tales como la superficie de la hoja, el pecíolo, el tallo, el tronco, el hipocótilo, y muchas frutas.

126

Se utilizaron las hojas que se cortaron en la etapa de desarrollo completo de los árboles de manzana de la variedad Goleen Delicious. El aislamiento de las cutículas se efectúo de manera tal que

- primero, los discos de hoja marcados sobre la parte inferior con tinta y punzados se rellenaron por medios de infiltración de vacío con solución de pectinasa (0.2 a 2% de concentración en peso) amortiguado a un pH entre 3 y 4,

- se agregó entonces acida de sodio y

- Los discos de hojas así tratados se les permitió permanecer hasta la desintegración de la estructura de la hoja original y la separación de la cutícula no celular.

Posteriormente, solamente se utilizaron además aquellas cutículas de los lados superiores de las hojas que estuvieron libres de estomas y pelos. Ellas se lavaron varias veces alternativamente con agua y una solución amortiguadora a pH 7. Las cutículas limpias obtenidas se arrastraron finalmente sobre placas de Teflón pequeñas, suavizadas y secadas con un chorro de aire suave.

En la siguiente etapa, las membranas de cutícula así obtenidas se colocaron en celdas de difusión de acero ioxidable (=cámaras de transporte) para las investigaciones de transporte de membrana. Para este propósito, las cutículas se colocaron por medio de fórceps centralmente sobre los bordes cubiertos con grasa de silicona de las celdas de difusión y cerradas con un anillo similarmente engrasado. La disposición se escogió de tal manera que el exterior morfológico de

127

las cutículas dio hacia fuera, es decir, hacia el aire, mientras que el interior original enfrentaba al interior de la celda de difusión. Las celdas de difusión se llenaron con agua o con una mezcla de agua y disolvente.

Para determinar la penetración, en cada caso se aplicó 10 µl de un licor de pulverizado de la composición mencionada hacia el exterior de la cutícula.

En cada caso se utilizaron los disolventes listados adelante en la tabla (agua de llave o una mezcla con 20% en peso de acetona/80% en peso de agua de llave) en los licores de pulverizado.

Después de la aplicación de los licores de pulverizado, en cada caso al disolvente se le permitió evaporarse, y en cada caso las cámaras se giraron y se colocaron entonces en bandejas controladas con termostato, aire que tiene una temperatura definida y una humedad atmosférica que es soplada hacia el exterior de la cutícula. La penetración incipiente por lo tanto tuvo lugar a una humedad relativa del 60% y una temperatura ajustada de 20 o 25°C. La penetración de la sustancia activa se midió con una sustancia activa radioactivamente marcada.

Tabla 1: Mejoramiento de penetración de varios herbicidas y aseguradores* por TBEP en comparación con el control

Sustancia activa sin/con TBEP	% Penetración (horas después)**	% Penetración (horas después)**
Asegurador 0.2 g/l de isoxadifen-etilo (A)	1.7 (3)	17.4 (24)
0.2 g/l de isoxadifen-etilo (A) + 0.5 g/l TBEP (B)	26.5 (3)	73.1 (24)
Asegurador 0.2 g/l de mefenpir-dietilo (A)	0.4 (3)	4.9 (24)

0.2 g/l de mefenpir-dietilo (A) + 0.5 g/l TBEP (B)	3.4 (3)	25.5 (24)
Asegurador 0.2 g/l de ciprosulfamida (A)	0.1 (3)	0.3 (24)
0.2 g/l de ciprosulfamida (A) + 0.5 g/l TBEP (B)	5.7 (3)	10.2 (24)
Herbicida (regulador del crecimiento) 0.2 g/l de tidiazurón (A)	0.6 (3)	0.9 (24)
0.2 g/l de tidiazurón (A) con 3 g/l TBEP (B)	74.4 (6)	93.1 (24)

* Sustancia activa disuelta en una mezcla de acetona/agua de llave (20/80% en peso); **Valores medios de 4-8 repeticiones para la penetración a través de las cutículas de hoja de manzana (temperatura = 20-25°C, humedad rel. 56-60%); isoxadifen-etilo (fabricante Bayer CropScience), mefenpir-dietilo (fabricante Bayer CropScience), ciprosulfamida (4-ciclopropilaminocarbonil-N-(2-metoxibenzoil)bencenosulfonamida, fabricante Bayer CropScience), tidiazurón (fabricante Bayer CropScience).

Como es evidente de los ejemplos mostrados en la Tabla 1, TBEP conduce a un incremento considerable en la toma de sustancias activas.

Tabla 2: Experimentos comparativos para diferentes compuestos como mejoradores de penetración de sustancias activas herbicidas fenoxaprop-P-etilo*

Sustancia activa sin/con mejorador de penetración***	% Penetración (después 24 horas)**	% Penetración (después 24 horas)**
Herbicida 0.3 g/l de fenoxaprop-P-etilo (A)	0.3	0.9
0.3 g/l de fenoxaprop-P-etilo (A) + 0.2 g/l TBP (B)	66	76
0.3 g/l de fenoxaprop-P-etilo (A) + 0.2 g/l TPP (B)	10	22
0.3 g/l de fenoxaprop-P-etilo (A) + 0.2 g/l TBEP (B)	77	86

* Sustancia activa disuelta en una mezcla de acetona/agua de llave (20/80% en

peso); **Valores medios de 10 repeticiones para la penetración a través de las cutículas de hoja de manzana (T = 20-25°C, humedad rel. 56-60%); fenoxaprop-P-etilo (fabricante Bayer CropScience);*** TBP = tributil fosfato y TPP = tripropil fosfato (técnica anterior: EP 579052 A2); TBEP = tributoxietil fosfato (de acuerdo con la invención).

Como es evidente de los ejemplos mostrados en la tabla 2, el TBEP de acuerdo con la invención conduce a un incremento ventajosamente mayor en la toma de sustancias activas que los mejoradores de penetración de la técnica anterior. Este resultado es sorprendente y no se esperaba en vista de la técnica anterior.

130

REIVINDICACIONES

1. Un método para mejorar la penetración, los componentes

(A) una o más sustancias activas seleccionadas del grupo que consiste de herbicidas y/o aseguradores,

(B) tributoxietil fosfato (TBEP) en dosis de 2.5 a 150.0 g/h y

(C) opcionalmente uno o más emulsificadores, seleccionados preferiblemente del grupo que consiste de los emulsificadores iónicos y no iónicos y las mezclas de éstos que tienen valores HLB desde 10 a 17,

se aplican simultánea o secuencialmente a las plantas dañinas.

2. El uso del método como se reivindica en la reivindicación 1, siendo los componentes aplicados simultánea o secuencialmente a las plantas dañinas.

3. Un método para controlar organismos dañinos, el método como se reivindica en la reivindicación 1 se aplica a plantas dañinas.

131

RESUMEN

MEJORADOR DE PENETRACIÓN PARA HERBICIDAS Y ASEGURADORES

La invención se relaciona con el campo de protección química de plantas, en particular con el uso de un compuesto específico como un mejorador de penetración para sustancias agroquímicas activas seleccionadas del grupo que consiste de herbicidas y aseguradores. El compuesto es tributoxietil fosfato (TBEP).

GEÄNDERTE ANSPRÜCHE

beim Internationalen Büro eingegangen am 09 April 2009 (09.04.2009)

1. Verfahren zur Förderung der Penetration, wobei man die Komponenten
   (A) einen oder mehrere Wirkstoffe aus der Gruppe der Herbizide und/oder Safener,
   (B) Tributoxyethylphosphat (TBEP) in Dosierungen von 2,5 bis 150,0 g/ha und
   (C) gegebenenfalls einen oder mehrere Emulgatoren, vorzugsweise aus der Gruppe der ionischen und nicht-ionischen Emulgatoren und deren Gemische mit HLB-Werten von 10 bis 17,

   gleichzeitig oder sequentiell auf die Schadpflanzen appliziert.

2. Verwendung des Verfahrens gemäß Anspruch 1, wobei man die Komponenten gleichzeitig oder sequentiell auf die Schadpflanzen appliziert.

68
B37

REIVINDICACIONES MODIFICADAS

PARA REALIZAR EL EXAMEN DE

PATENTABILIDAD

69
134

REIVINDICACIONES

(recibidas por la Oficina Internacional el 9 de abril de 2009 (09.04.2009)

1. Un método para mejorar la penetración, los componentes

(A) una o más sustancias activas seleccionadas del grupo formado por herbicidas y o protectores

(B) tributoietil fosfato (TBEP) en dosis de 2.5 a 150.0 g/ha y

(C) opcionalmente uno o más emulsificadores, preferiblemente seleccionados del grupo formado por emulsificadores iónios y no iónicos y mezclas de los mismos con valores HLB entre 10 y 17, que se aplican simultanea o secuencialmente a plantas dañinas.

2. El uso del método reivindicado en la reivindicación 1, los componentes que se aplican simultanea o secuencial mente a las plantas dañinas.

~~76~~ 135

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2007/010643

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. A01N57/12 A01N47/36 A01N43/76 A01N43/56 A01N25/32
A01P13/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DATABASE WPI Week 199703 Thomson Scientific, London, GB; AN 1997-029410 XP002434499 & JP 08 291004 A (NIPPON KAYAKU KK) 5 November 1996 (1996-11-05) cited in the application abstract -----	3
Y	DATABASE WPI Week 198211 Thomson Scientific, London, GB; AN 1982-21087E XP002434500 & JP 57 024303 A (MITSUI TOATSU CHEM INC) 8 February 1982 (1982-02-08) abstract -----	3
	-/--	

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C. [X] See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
11 Februar 2009	23/02/2009
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Molina de Alba, José

31
136

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2007/010643

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 00/56146 A (AVENTIS CROPSCIENCE GMBH [DE]; WUERTZ JOCHEN [DE]; MAIER THOMAS [DE];) 28 September 2000 (2000-09-28) cited in the application. abstract tables 1,2	3
X	WO 01/47356 A (AVENTIS CROPSCIENCE GMBH [DE]) 5 July 2001 (2001-07-05) cited in the application abstract; tables 1,2	3
Y	EP 0 579 052 A2 (SCHOENHERR JOERG [DE] BAYER AG [DE] BAYER CROPSCIENCE AG [DE]) 19 January 1994 (1994-01-19) cited in the application abstract page 3, line 36 - line 45 page 4, line 30 - line 32 figures 16-27	3
Y	DE 35 13 889 A1 (KAO CORP [JP]) 24 October 1985 (1985-10-24) cited in the application page 5, line 32 - line 35 page 6, line 19 - line 27	3
Y	GB 2 022 070 A (SANDOZ LTD) 12 December 1979 (1979-12-12) cited in the application abstract example 7	3

72
137

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2007/010643

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)			Publication date
JP 8291004	A	05-11-1996	NONE			
JP 57024303	A	08-02-1982	NONE			
WO 0056146	A	28-09-2000	AT	259589	T	15-03-2004
			AU	3166300	A	09-10-2000
			BG	65410	B1	31-07-2008
			BG	105908	A	28-06-2002
			CA	2366645	A1	28-09-2000
			CZ	20013398	A3	16-01-2002
			DE	19913036	A1	28-09-2000
			DE	50005330	D1	25-03-2004
			DK	1164842	T3	14-06-2004
			EE	200100496	A	17-02-2003
			EP	1164842	A1	02-01-2002
			ES	2215616	T3	16-10-2004
			HR	20010691	A2	31-10-2002
			HU	0200351	A2	29-05-2002
			JP	2002539225	T	19-11-2002
			PL	351811	A1	16-06-2003
			PT	1164842	T	30-07-2004
			RU	2322059	C2	20-04-2008
			SK	13492001	A3	07-01-2002
			TR	200102652	T2	22-04-2002
			UA	72757	C2	15-01-2002
			US	2004214722	A1	28-10-2004
			ZA	200107237	A	11-09-2002
WO 0147356	A	05-07-2001	AT	288679	T	15-02-2005
			AU	778419	B2	02-12-2004
			AU	3159901	A	09-07-2001
			BR	0017051	A	05-11-2002
			CA	2395351	A1	05-07-2001
			CN	1433268	A	30-07-2003
			CZ	20022241	A3	12-02-2003
			DE	19963381	A1	12-07-2001
			DE	50009518	D1	17-03-2005
			EP	1251736	A1	30-10-2002
			ES	2236039	T3	16-07-2005
			HR	20020553	A2	31-08-2004
			HU	0203552	A2	28-03-2003
			JP	2003518479	T	10-06-2003
			MX	PA02006445	A	29-11-2002
			PL	357651	A1	26-07-2004
			PT	1251736	T	31-05-2005
			RU	2332845	C2	10-09-2008
			SK	9512002	A3	04-02-2003
			US	2002006889	A1	17-01-2002
			ZA	200205629	A	29-09-2003
EP 0579052	A2	19-01-1994	AT	290779	T	15-04-2005
			AT	197750	T	15-12-2000
			CA	2099631	A1	04-01-1994
			DE	4319263	A1	05-01-1994
			DK	579052	T3	29-01-2001
			ES	2238214	T3	01-09-2005
			ES	2152937	T3	16-02-2001
			GR	3035260	T3	30-04-2001

138
~~13~~

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2007/010643

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)			Publication date
DE 3513889	A1	24-10-1985	GB	2157952	A	06-11-1985
			JP	1014883	B	14-03-1989
			JP	1733609	C	17-02-1993
			JP	60224606	A	09-11-1985
			US	4976769	A	11-12-1990
			US	5043008	A	27-08-1991
GB 2022070	A	12-12-1979	NONE			

34
139

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2007/010643

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. A01N57/12 A01N47/36 A01N43/76 A01N43/56 A01N25/32
A01P13/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
A01N

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DATABASE WPI Week 199703 Thomson Scientific, London, GB; AN 1997-029410 XP002434499 & JP 08 291004 A (NIPPON KAYAKU KK) 5. November 1996 (1996-11-05) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung -----	3
Y	DATABASE WPI Week 198211 Thomson Scientific, London, GB; AN 1982-21087E XP002434500 & JP 57 024303 A (MITSUI TOATSU CHEM INC) 8. Februar 1982 (1982-02-08) Zusammenfassung -----	3
	-/--	

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen [X] Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
11. Februar 2009	23/02/2009
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Molina de Alba, José

75/140

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2007/010643

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 00/56146 A (AVENTIS CROPSCIENCE GMBH [DE]; WUERTZ JOCHEN [DE]; MAIER THOMAS [DE];) 28. September 2000 (2000-09-28) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung Tabellen 1,2 -----	3
X	WO 01/47356 A (AVENTIS CROPSCIENCE GMBH [DE]) 5. Juli 2001 (2001-07-05) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung; Tabellen 1,2 -----	3
Y	EP 0 579 052 A2 (SCHOENHERR JOERG [DE] BAYER AG [DE] BAYER CROPSCIENCE AG [DE]) 19. Januar 1994 (1994-01-19) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung Seite 3, Zeile 36 - Zeile 45 Seite 4, Zeile 30 - Zeile 32 Abbildungen 16-27 -----	3
Y	DE 35 13 889 A1 (KAO CORP [JP]) 24. Oktober 1985 (1985-10-24) in der Anmeldung erwähnt Seite 5, Zeile 32 - Zeile 35 Seite 6, Zeile 19 - Zeile 27 -----	3
Y	GB 2 022 070 A (SANDOZ LTD) 12. Dezember 1979 (1979-12-12) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung Beispiel 7 -----	3

~~76~~
141

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2007/010643

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie			Datum der Veröffentlichung
JP 8291004	A	05-11-1996	KEINE			
JP 57024303	A	08-02-1982	KEINE			
WO 0056146	A	28-09-2000	AT	259589	T	15-03-2004
			AU	3166300	A	09-10-2000
			BG	65410	B1	31-07-2008
			BG	105908	A	28-06-2002
			CA	2366645	A1	28-09-2000
			CZ	20013398	A3	16-01-2002
			DE	19913036	A1	28-09-2000
			DE	50005330	D1	25-03-2004
			DK	1164842	T3	14-06-2004
			EE	200100496	A	17-02-2003
			EP	1164842	A1	02-01-2002
			ES	2215616	T3	16-10-2004
			HR	20010691	A2	31-10-2002
			HU	0200351	A2	29-05-2002
			JP	2002539225	T	19-11-2002
			PL	351811	A1	16-06-2003
			PT	1164842	T	30-07-2004
			RU	2322059	C2	20-04-2008
			SK	13492001	A3	07-01-2002
			TR	200102652	T2	22-04-2002
			UA	72757	C2	15-01-2002
			US	2004214722	A1	28-10-2004
			ZA	200107237	A	11-09-2002
WO 0147356	A	05-07-2001	AT	288679	T	15-02-2005
			AU	778419	B2	02-12-2004
			AU	3159901	A	09-07-2001
			BR	0017051	A	05-11-2002
			CA	2395351	A1	05-07-2001
			CN	1433268	A	30-07-2003
			CZ	20022241	A3	12-02-2003
			DE	19963381	A1	12-07-2001
			DE	50009518	D1	17-03-2005
			EP	1251736	A1	30-10-2002
			ES	2236039	T3	16-07-2005
			HR	20020553	A2	31-08-2004
			HU	0203552	A2	28-03-2003
			JP	2003518479	T	10-06-2003
			MX	PA02006445	A	29-11-2002
			PL	357651	A1	26-07-2004
			PT	1251736	T	31-05-2005
			RU	2332845	C2	10-09-2008
			SK	9512002	A3	04-02-2003
			US	2002006889	A1	17-01-2002
			ZA	200205629	A	29-09-2003
EP 0579052	A2	19-01-1994	AT	290779	T	15-04-2005
			AT	197750	T	15-12-2000
			CA	2099631	A1	04-01-1994
			DE	4319263	A1	05-01-1994
			DK	579052	T3	29-01-2001
			ES	2238214	T3	01-09-2005
			ES	2152937	T3	16-02-2001
			GR	3035260	T3	30-04-2001

~~77~~
142

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2007/010643

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie			Datum der Veröffentlichung
DE 3513889	A1	24-10-1985	GB	2157952	A	06-11-1985
			JP	1014883	B	14-03-1989
			JP	1733609	C	17-02-1993
			JP	60224606	A	09-11-1985
			US	4976769	A	11-12-1990
			US	5043008	A	27-08-1991
GB 2022070	A	12-12-1979	KEINE			

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES
EXTRACTO PARA PUBLICACIÓN
SOLICITUD DE PATENTE DE INVENCIÓN PCT

(21) N° de solicitud: 22) Fecha de solicitud: (30) Prioridad (31) ***Prioridad*** **06026145.0** (32) ***Fecha*** **18/12/2006** (33) ***País*** **EP**	(51) Int Cl: **A01N 057/012** (71)Solicitante(s) **BAYER CROPSCIENCE AG** (72) Inventor(es) **PETER BAUR Y OTROS** (74) Apoderado: **EMILIO FERRERO**
(85) Fecha limite inicio fase nacional: 18/07/2009 (86) Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT Fecha de presentación de la solicitud: 07/12/2007 No. de solicitud PCT/EP2007/010643	(87) Publicación internacional Fecha: 26/06/2008 N° publicación: ***WO 2008/074406 A4***
(54) Titulo: **MEJORADOR DE PENETRACIÓN PARA HERBICIDAS Y ASEGURADORES**	

Reivindicación(es):

1. Un método para mejorar la penetración, los componentes
   - (A) una o más sustancias activas seleccionadas del grupo que consiste de herbicidas y/o aseguradores,
   - (B) tributoxietil fosfato (TBEP) en dosis de 2.5 a 150.0 g/h y
   - (C) opcionalmente uno o más emulsificadores, seleccionados preferiblemente del grupo que consiste de los emulsificadores iónicos y no iónicos y las mezclas de éstos que tienen valores HLB desde 10 a 17,

   se aplican simultánea o secuencialmente a las plantas dañinas.

2. El uso del método como se reivindica en la reivindicación 1, siendo los componentes aplicados simultánea o secuencialmente a las plantas dañinas.

3. Un método para controlar organismos dañinos, el método como se reivindica en la reivindicación 1 se aplica a plantas dañinas.

144

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

No. 09-063561- -00000-0000

Fecha: 2009-06-18 17:10:46 Dep. 2020 NUECREACIONI
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 379 FASENACIONALII
Act. 411 PRESENTACION Folios: 144

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 09 - 39,962
FECHA : JUNIO 1 DE 2009

***** C O N S I G N A C I O N *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CAVELIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754367	111857745	01/06/2009	45,405,000.00

***** C O N C E P T O *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	540,000.00
		TOTAL : $	540,000.00

SON: QUINIENTOS CUARENTA MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No._____

COLO: 13549 - 841 - 139 - 0

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

REQUISITOS MINIMOS PARA ADMISION A TRAMITE
PCT

PATENTE DE INVENCION [X] MODELO DE UTILIDAD [ ]

- Indicación de que se solicita la concesión de una patente [X]
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud [X]
- Descripción de la invención [X]
- Dibujos de ser estos pertinentes [X]
- Comprobante de pago de las tasas establecidas [X]

COMPLETA [X] INCOMPLETA [ ]

DISEÑO INDUSTRIAL [ ]

- Indicación de que se solicita el registro de Diseño Industrial [ ]
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud [ ]
- Representación gráfica y fotográfica del Diseño Industrial o muestra del material que incorpora el diseño [ ]
- Comprobante de pago de las tasas establecidas [ ]

COMPLETA [ ] INCOMPLETA [ ]

ESQUEMA DE TRAZADO [ ]

- Indicación de que se solicita el registro de un Esquema de Trazado [ ]
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud [ ]
- Representación gráfica del esquema trazado [ ]
- Comprobante de pago de las tasas establecidas [ ]

COMPLETA [ ] INCOMPLETA [ ]

Firma Responsable

Fecha

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
No. 09-063561- -00000-0000
Fecha: 2009-06-18 17:10:46 Dep. 2020 NUECREACIONE
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 379 FASENACIONALII
Act. 411 PRESENTACION Folios: 144

arrera 13 No. 27-00 Piso 5, 7 y 10
Conmutador: 3 82 08 40
Fax: 350 52 20
E-mail: info@sic.gov.co
www.sic.gov.co
Bogotá, D.C., Colombia

REPUBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Bogotá,
2020

Doctor(a)
FERRERO EMILIO
Apoderado(a) y/o Representante de
ACORDIS KELHEIM GMBH

REFERENCIA	Radicación No.	9 63561
	Solicitud internacional	PCT/EP2007/010643
	Fecha inicio fase nacional	18/07/2009
	Trámite	11
	Evento	379
	Actuación	430
	Oficio No.	08480

Como resultado del examen de forma, realizado con fundamento en el artículo 38 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, artículo 27 del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), regla 51 bis del Reglamento y Circular Única de la Superintendencia de Industria y Comercio, se le comunica que:

1. La solicitud no contiene la copia del documento en que consta la cesión del derecho a la patente del inventor al solicitante o a su causante, conforme a lo establecido por el artículo 26 literal k) de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina. Cuando se trate de documentos otorgados en el extranjero, estos deberán legalizarse de conformidad con lo dispuesto por los artículos 259 y 260 del Código de Procedimiento Civil. Cuando se trate de las declaraciones a que hace referencia la Regla 4.17 ii) del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes PCT., el alcance de las tales declaraciones se determinará según indiquen claramente una cesión de derechos del inventor al solicitante o su causante, de conformidad con lo dispuesto en el numeral 5.2.15 del Capítulo Quinto, Título X de la Circular Única de Superintendencia de Industria y Comercio.

En cumplimiento de lo dispuesto por el artículo 39 de la Decisión 486, se le requiere para que dentro del término de dos meses siguientes a la fecha de notificación del presente oficio, complete los requisitos anteriormente enunciados. En caso de no dar cumplimiento al presente requerimiento, la solicitud se considerará abandonada y perderá su prelación.

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la Circular Unica No.10 de 2001.

ALIX CARMENZA CESPEDES DE VERGEL
Jefe de la división de Nuevas Creaciones

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de fecha 24 JUL. 2009
jfernand